

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

*MÉMOIRE PRÉSENTÉ À  
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES*

*COMME EXIGENCE PARTIELLE  
DE LA MAÎTRISE EN SCIENCES ET GÉNIE DES MATÉRIAUX  
CELLULOSIQUES 1546*

*PAR  
Alexandre Parcelier*

**ELABORATION DE BIO-COMPOSITES D'ACIDE POLYLACTIQUE ET  
DE FILAMENTS DE CELLULOSE**

DÉCEMBRE 2017

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

## **Avant-propos**

L'accumulation de déchets non biodégradables à partir d'une ressource non renouvelable d'origine pétrolière a un très fort impact sur l'environnement. L'utilisation de fibres naturelles dans des composites de matrices renouvelables afin de substituer les produits pétroliers ainsi que les fibres synthétiques, des emballages, des transports ou autres plastiques, est une des solutions considérées.

L'entreprise québécoise Kruger cherche, quant à elle, à parer au net déclin que subit l'industrie des pâtes et papiers en développant de nouveaux matériaux innovants tels que les filaments de cellulose (FC). Ces agents de renforcement novateurs et respectueux de l'environnement, devraient permettre à Kruger de s'intégrer dans le secteur des matériaux composites.

Ce projet traite de l'élaboration d'un bio-composite d'acide polylactique (APL) renforcé par des filaments de cellulose. La compatibilité de ces deux polymères n'étant pas optimale, il est nécessaire de modifier chimiquement les filaments afin de les disperser de manière plus efficace dans la matrice d'APL et ainsi maximiser les propriétés des bio-composites ainsi préparés.

## Remerciements

Je tiens à remercier le Professeur Daniel Montplaisir pour m'avoir proposé ce stage, ainsi que son accueil et son écoute. Il m'a permis d'appréhender, au mieux, le monde de la recherche mais également industriel grâce à son expérience dans les deux domaines.

Je souhaite exprimer ma gratitude à la Professeure Rachida Zerrouki pour l'aide apportée ainsi que pour m'avoir donné l'opportunité de réaliser ce stage et cette bi-diplomation, dans un pays que je rêvais de visiter.

Je sais gré aux membres de l'équipe de recherche, notamment la postdoctorante Claire Jahier pour m'avoir aidé dans mes recherches bibliographiques, la mise en place de protocoles, l'exploitation de résultats ainsi que dans la rédaction de ce mémoire et autres travaux. Mais aussi à Abdou K. Diallo pour m'avoir aidé à approfondir mes travaux et m'avoir apporté toutes ses connaissances dans le domaine.

Mes remerciements vont également à Alain Marchand, et à Bryan pour leur disponibilité ainsi que pour l'aide apportée.

Et bien sûr, je souhaiterais adresser ma gratitude à toutes les personnes m'ayant aidé et soutenues, de près ou de loin, au cours de cette recherche.

Un merci à Adrien Ratier, Goran Togonal, Lucie Cherpozat, Benoit Bideau et David Myja collègues et amis, pour m'avoir aidé à m'incorporer au sein du laboratoire et soutenu durant cette aventure.

Je remercie l'UQTR (Québec), La Faculté des Sciences et Techniques de Limoges (France) ainsi que MITACS et le Conseil Régional de la Haute-Vienne (France) pour leur soutien financier.

Août 2017

## Résumé

Le sujet de recherche qui est présenté dans ce manuscrit tente de répondre à deux problématiques. Une première qui est mondiale autour de la substitution des produits pétroliers et une deuxième, plus locale, se tournant vers le déclin de l'industrie papetière au Québec. Deux problématiques qui semblent très éloignées mais qui peuvent pourtant trouver une réponse commune autour des bio-composites.

En effet, depuis la découverte du pétrole l'Homme n'a eu de cesse de l'utiliser tant comme carburant que comme matière première dans la chimie notamment dans les solvants, l'emballage plastique et la formation de produits divers (ordinateurs, boîtes, meubles etc.). Cependant, la surexploitation de cette ressource fossile n'est pas sans effet et la Terre en subit aujourd'hui les conséquences avec l'accumulation de déchets non biodégradables, l'augmentation de l'effet de serre par la combustion de carbone fossile et la diminution des ressources disponibles. L'industrialisation et la vente de produits pétroliers non biodégradables ont causé dans un premier temps leur accumulation dans les déchèteries, mais également dans les océans. Aujourd'hui, ils sont enfouis ou incinérés, ce qui entraîne notamment une augmentation de l'effet de serre provenant de la combustion du carbone fossile. Pour toutes ces raisons, de plus en plus de travaux de recherche se tournent vers la substitution des produits pétroliers en faveur de produits naturels et biodégradables.

Notre partenaire industriel, l'entreprise papetière Kruger Inc., a identifié ce besoin et a créé une branche spécialisée dans les biomatériaux. De plus, cela lui permet de faire face au déclin de l'industrie papetière au Québec en développant de nouveaux produits de haute performance tels que les filaments de cellulose.

D'un côté, nous avons donc le contexte actuel global qui incite à substituer les produits pétroliers et de l'autre, un industriel qui veut valoriser des produits cellulosiques, tels que les filaments de cellulose (FC). Notre sujet de recherche s'est donc tourné tout naturellement vers l'élaboration d'un bio-composite d'acide polylactique renforcé avec des FC. L'APL, tout comme la cellulose, est d'origine naturelle, renouvelable et biodégradable. Le composite obtenu serait donc « vert ». Bien que ce polymère soit déjà largement utilisé pour substituer les produits pétroliers, par exemple pour la fabrication

de sacs, de contenants ou encore de vaisselle jetable, il manque de rigidité ce qui lui vaut la caractéristique d'être « cassant ». Les FC vont donc avoir pour rôle dans le composite d'améliorer cet aspect mécanique mais également les propriétés thermiques. Cependant, il existe un problème majeur lors de l'incorporation des FC dans les matrices thermoplastiques. Une mauvaise compatibilité des FC, plutôt polaires et hydrophiles, avec la matrice plutôt apolaire et hydrophobe, conduit à une dispersion non-homogène des FC au sein de cette dernière. Leur agglomération entraîne alors la formation de zones de faiblesses et donc des propriétés mécaniques non optimales et hétérogènes.

Les travaux décrits dans ce mémoire vont donc avoir pour objectif d'améliorer la dispersion des FC à travers des modifications chimiques. Les FC étant plus hydrophiles que l'APL, ces modifications ont pour but de substituer les hydroxyles (polaire/hydrophile) par des oligomères d'APL obtenus par polymérisation d'acide lactique ou de lactide. Deux méthodes ont été étudiées : la première consiste à effectuer les réactions de polymérisation puis de greffage *in-situ* et la seconde l'une après l'autre. Cette modification permettra d'incorporer de l'APL au sein de la cellulose afin d'améliorer la compatibilité avec la matrice et ainsi obtenir des bio-composites ayant des propriétés mécaniques optimales. Une fois la modification réalisée, la deuxième partie des travaux s'est tournée vers le mélange de deux matrices (APL/polyéthylène) en utilisant la cellulose comme agent compatibilisant. Les différents composites obtenus (APL/FC ou APL/PE/FC) auront des propriétés mécaniques variables et permettra un large champ d'applications différentes.

Août 2017

### **Mots Clés**

Bio-composite, biodégradable, acide polylactique, filaments de cellulose, compatibilité, propriétés mécaniques, absorption d'eau

## Table des Matières

Avant-propos.....	ii
Remerciements.....	iii
Résumé.....	iv
Mots Clés.....	v
Table des Matières .....	vi
Liste des Figures .....	x
Liste des Tableaux.....	xiv
Liste des Équations .....	xv
Liste des Abréviations.....	xvi
Chapitre 1 - Introduction.....	1
1.1 Le contexte actuel .....	3
1.2 Les composites.....	4
1.2.1 Historique.....	4
1.2.2 Les matrices .....	6
1.2.2.1 : Généralités .....	6
1.2.2.2 : L'acide polylactique .....	8
1.2.3 Les agents de renforcements.....	11
1.2.3.1 Généralités .....	11
1.2.3.2 : Les renforts naturels .....	11
1.2.3.3 : La cellulose.....	13
1.2.3.4 : Les filaments de cellulose.....	15





3.1.3 Polyéthylène.....	39
3.1.4 Produits chimiques.....	40
3.2 Matériels et méthodes d'analyses liées aux modifications chimiques des filaments de cellulose.....	41
3.2.1 Infrarouge.....	41
3.2.2 FTIR-ATR .....	41
3.2.3 Microscopie électronique à balayage.....	41
3.2.4 Spectrométrie de masse .....	41
3.2.6 Analyseur de qualité des fibres .....	42
3.2.7 Angle de contact .....	42
3.3 Protocoles expérimentaux.....	43
3.3.1 Synthèse d'oligomères d'APL .....	43
3.3.1.1 Polymérisation d'AL par chauffage classique avec ou sans catalyseur.....	43
3.3.1.2 Polymérisation d'AL par activation micro-onde .....	43
3.3.1.3 Polymérisation d'AL par catalyse enzymatique .....	44
3.3.1.4 Polymérisation d'AL sous vide .....	44
3.3.1.5 Polymérisation du <i>L</i> -lactide par chauffage classique en présence d'un catalyseur .....	45
3.3.1.6 Polymérisation du <i>L</i> -lactide par activation micro- ondes en présence d'un catalyseur .....	45
3.3.2 Modifications des FC.....	46
3.3.2.1 Greffage d'oligomères sur les FC en présence d'acide citrique.....	46
3.3.2.2 Greffage et polymérisation de l'APL sur la cellulose à partir du <i>L</i> -lactide, par chauffage classique en présence d'un catalyseur .....	46
3.3.2.3 Greffage et polymérisation de l'APL sur la cellulose à partir du <i>L</i> -lactide par activation micro-onde.....	47

3.3.2.5 Greffage et polymérisation sur la cellulose à partir de l'AL dans un four à vide .....	47
3.4 Matériels et méthodes d'analyses liées aux composites .....	48
3.4.1 Propriétés mécaniques .....	48
3.4.2 Densité .....	48
3.4.3 Absorption d'eau.....	48
3.5 Élaboration des composites .....	49
Chapitre 4 - Résultats .....	50
4.1 Synthèse d'oligomère d'APL .....	50
4.1.1 Polymérisation à partir d'AL .....	51
4.1.2 Polymérisation à partir du L-lactide en présence d'un catalyseur .....	55
4.2 Modifications de la cellulose .....	59
4.2.1 Greffage d'OAPL sur la cellulose .....	59
4.2.2 Polymérisation <i>in situ</i> d'OAPL sur la cellulose.....	62
4.2.2.1 Polymérisation <i>in situ</i> à partir du lactide .....	62
4.2.2.2 Polymérisation <i>in situ</i> à partir d'AL .....	66
4.3 Élaboration de composites.....	71
4.3.1 Composites d'APL renforcés par des FC .....	72
4.3.2 Composites de PE renforcés par des FC .....	82
4.3.3 Étude du rôle compatibilisant des FC dans un mélange APL/PE.....	87
Conclusions.....	94
Bibliographie.....	96

## Liste des Figures

Figure 1-1 : Capacité Canadienne dans l'industrie papetière et autres depuis 1986 [2] .....	3
Figure 1-2: Schéma d'un composite .....	4
Figure 1-3: Schéma de l'arrangement des différents polymères des fibres de bois .....	4
Figure 1-4 : Historique des matériaux composites .....	5
Figure 1-5 : Classification des matrices <sup>6</sup> .....	6
Figure 1-6: Formule développée de l'APL .....	8
Figure 1-7: Formule développée de l'AL .....	9
Figure 1-8: Cycle de vie de l'APL.....	10
Figure 1-9: Conformation spatiale de la cellulose au sein de la paroi végétale [23] .....	13
Figure 1-10: Schéma d'extraction de la cellulose selon le procédé Kraft.....	14
Figure 1-11: Comparaison des FC aux autres produits cellulosiques.....	15
Figure 2-1 : Schéma de synthèse de l'AL selon la voie biologique .....	18
Figure 2-2 : Voies de synthèse conduisant à l'APL .....	19
Figure 2-3: Schéma de réaction d'une estérification en milieu acide.....	20
Figure 2-4 : Configuration des différents lactides commerciaux.....	21
Figure 2-5: Équilibre entre polymérisation et dépolymérisation .....	21
Figure 2-6: Exemple de modifications réalisées sur la cellulose .....	25
Figure 2-7: Greffage de l'APL sur la cellulose .....	26
Figure 2-8: Greffage du lactide et polymérisation d'APL <i>in situ</i> sur la cellulose.....	27
Figure 2-9: Schéma de polymérisation de l'APL sur la fibre en présence de Sn(Oct) <sub>2</sub> .....	28
Figure 2-10: Schéma des interactions entre la cellulose, le LI et le DMSO .....	29
Figure 2-11: Formation du stéréo-complexe.....	30

Figure 2-12: Résultats de MEB de Xiao et <i>coll.</i> [63].....	31
Figure 2-13: Agents de réticulation pouvant être utilisés : acide succinique, acide maléique et acide citrique .....	32
Figure 2-14: Schéma de réaction entre les fibres, les anhydrides et les silanes .....	33
Figure 2-15: Schéma de répartition des xyloglucanes greffés .....	34
Figure 2-16: Formule du polyéthylène glycol, de la $\epsilon$ -caprolactone et de la cellulose-polycaprolactone.....	34
Figure 2-18: Formule du propylène et du polypropylène .....	36
Figure 2-18: Formule de l'éthylène et du polyéthylène.....	36
Figure 2-19: Molécule de glycidyl de méthacrylate, de méthyl méthacrylate et d'anhydride maléique .....	37
Figure 3-1: Mesure de l'angle de contact .....	42
Figure 4-1 : Spectre FTIR-ATR du produit obtenu à partir d'AL par chauffage classique .....	51
Figure 4-2: Spectre SM du produit obtenu à partir d'AL par chauffage classique.....	52
Figure 4-3: Spectre ATR du produit obtenu par polymérisation du L-lactide par chauffage classique .....	56
Figure 4-4: Schéma des différents greffages d'APL sur la cellulose .....	60
Figure 4-5 : Spectre FTIR-ATR de FC imprégné dans un bain marie 20 heures .....	61
Figure 4-6: spectre FTIR-ATR des FC de départ et des FC modifiés .....	62
Figure 4-7: Précipitation de l'APL synthétisé dans du méthanol .....	63
Figure 4-8: Réaction de la soude avec les fonctions acides ou esters.....	64
Figure 4-9: Comparaison des spectres FTIR-ATR des FC modifiés et des FC modifiés suite au traitement à la soude .....	64
Figure 4-10: Spectre FTIR-ATR du lactide commercial .....	65
Figure 4-13: Comparaison des spectres FTIR-ATR des FC modifiés et des FC modifiés suite au traitement à la soude .....	67
Figure 4-12: Précipitation de l'APL synthétisé dans du méthanol .....	67

Figure 4-14 : Image obtenus par MEB; a : FC (x500); b : FC imprégnés (x500).....	68
Figure 4-14: Photographies de FC non modifiés (à gauche) et modifiés (à droite) .....	69
Figure 4-15: Description des différents angles de contact et matériaux .....	70
Figure 4-16 : Angle de contact de FC non modifiés à gauche et modifiés à droite .....	70
Figure 4-18 : Images de MEB des zones de cassures des composites, a : APL; b : APL/FC; c : APL/OAPL/FC (grossissement x250).....	73
Figure 4-19: Photographies de composites .....	74
Figure 4-20 : Exemple d'une courbe obtenue après un test mécanique.....	75
Figure 4-21 : Schéma de la déformation du matériau au cours du test mécanique .....	75
Figure 4-22 : Courbe de la déformation (strain) en fonction de la contrainte (stress) .....	76
Figure 4-23 : Résultats des tests de traction des composites d'APL/FC .....	77
Figure 4-24 : Courbe déformation en fonction de la contrainte pour les composites d'APL.....	79
Figure 4-25 : Mesure de l'absorption d'eau des différents composites d'APL.....	80
Figure 4-26 : Comparaison de densité des différents composites et fibres.....	81
Figure 4-27 : Photographie des composites de PE contenant des FC non modifiés (a) et imprégnés (b) .....	82
Figure 4-28 : Résultats des tests de traction des composites de PE/FC .....	83
Figure 4-29 : Courbe déformation en fonction de la contrainte pour les composites de PE .....	84
Figure 4-30 : Mesure de l'absorption d'eau des différents composites de PE .....	85
Figure 4-31 : Comparaison de densité des différents composites.....	86
Figure 4-32 : Images de MEB de composite a et b : PE/APL; .....	88
Figure 4-33 : Résultats des tests de traction des composites de APL/PE/FC .....	89

Figure 4-34 : Courbe déformation en fonction de la contrainte pour les composites de PE .....	91
Figure 4-35 : Mesure de l'absorption d'eau des différents composites de PE/APL .....	92
Figure 4-36 : Comparaison de densité des différents composites.....	93

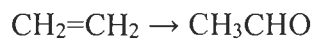
## Liste des Tableaux

Tableau I: Comparaison TP/TD [] .....	7
Tableau II: Propriétés de l'APL.....	9
Tableau III: Répartition des différentes fibres naturelles [] .....	12
Tableau IV : Liste des différents produits chimiques employés .....	40
Tableau V: Degrés de polymérisation des produits de polymérisation d'AL.....	53
Tableau VI : Comparaison des DP obtenus après réaction de polymérisation d'AL dans le four à vide.....	54
Tableau VII: comparaison des bandes d'absorption avec celle du réactif commercial .....	56
Tableau VIII: Résultats des SM des oligomères obtenus à partir du lactide .....	57
Tableau IX : Tableau comparatif des résultats SM des réactions de polymérisation effectuées à partir du lactide et à partir de l'AL (dans le four à vide).....	58
Tableau X : Longueur des fibres des FC modifiés ou non.....	69

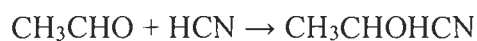
## Liste des Équations



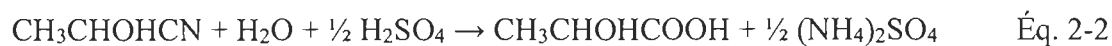
Formation de l'acétaldéhyde à partir de l'éthylène (produit pétrolier)



Addition du cyanure d'hydrogène



Hydrolyse par l'acide sulfurique



$$DP = \frac{[(\frac{m}{z}) - 1(H) \text{ ou } 22(Na) - 18(H_2O \text{ extrémité})]}{72 \text{ (motif répétitif)}} \quad \text{Éq. 3-1}$$

$$L_w = \frac{\sum n_I L_I^2}{\sum n_I L_I} \quad \text{Éq. 3-3-1}$$

$$\text{Absorption d'eau}(\%) = [(m - m_{\text{initiale}})/m_{\text{initiale}}] \times 100 \quad \text{Éq. 3-3-2}$$

$$\text{Stress } (N.m^{-2}) = \frac{\text{Force } (N)}{\text{Aire } (m^2)} \quad \text{Éq. 4-2}$$

$$\text{Strain} = \frac{\text{Extension}}{\text{Longueur}} \quad \text{Éq. 4-3}$$



## Liste des Abréviations

APL	: Acide polylactique
AL	: Acide lactique
FC	: Filament de cellulose
PE	: Polyéthylène
AC	: Acide citrique
OAPL	: Oligomère d'acide polylactique
Sn(Oct) <sub>2</sub>	: Tin(II) 2-ethyhexanoate
DMSO	: Diméthylsulfoxyde
THF	: Tétrahydrofurane
RMN	: Résonnance magnétique nucléaire
SM	: Spectrométrie de masse
ATR	: Réflexion totale atténuée
IR	: Infra-rouge
DP	: Degré de polymérisation
DS	: Degré de substitution
TD	: Thermodurcissable
TP	: Thermoplastique
ATP	: Adénosine TriPhosphate
MCC	: Cellulose microcristalline
NCC	: Nanocristaux de cellulose
LI	: Liquide ionique
DSC	: Calorimétrie différentielle à balayage
MdY	: Module de Young

## Chapitre 1 - Introduction

Aujourd'hui, les matériaux plastiques font partie intégrante de notre vie aussi bien dans les meubles, les emballages que dans les vêtements etc. La plupart des produits que nous utilisons contiennent du plastique, traditionnellement issu du pétrole. Cependant, le plastique est antérieur au pétrole. Christophe Colomb rapporta la plante caoutchouc au monde occidental au XV<sup>e</sup> siècle et les Égyptiens utilisaient de la gélatine animale comme colle. C'est seulement au début de la première guerre mondiale que l'industrie a favorisé le carbone fossile pour élaborer les molécules servant de précurseur au plastique tels que l'éthylène, le propylène, le butadiène, le benzène, l'éthanol, l'acétone etc. Par la suite d'autres molécules et polymères ont été inventés et commercialisés à grande échelle comme le polychlorure de vinyle, le plexiglas ou encore les mousses de polyuréthane et le nylon. L'inconvénient de ces polymères est qu'ils ne sont pas biodégradables et de sources renouvelables. Les Hommes ont donc, dans un premier temps, accumulés ces déchets dans des carrières. En voyant que ces dernières n'étaient plus suffisantes et condamnées de nombreuses zones habitables, les politiques ont changé en faveur de l'enfouissement et/ou la combustion pour servir de source d'énergie.

La prise de conscience récente de l'état de l'atmosphère de la Terre ainsi que de la pollution des océans a créé un bouleversement. En effet, la fonte des glaciers, l'apparition de phénomènes climatiques et la perturbation des climats ont alarmé les scientifiques. La principale cause de ces phénomènes est l'exploitation pétrolière. Aujourd'hui, il est donc nécessaire de trouver une façon de substituer les produits d'origine pétrolière par des substances naturelles et biodégradables. La plupart des matériaux naturels ne possédant pas les propriétés mécaniques et thermiques leur permettant de concurrencer ces produits, les composites représentent l'alternative la plus concrète. L'APL, par exemple, est cité comme étant le polymère montrant le plus gros potentiel pour remplacer ces produits pétroliers. Cependant, afin d'augmenter son champ d'application, il est associé à d'autres polymères ou molécules dites de « renforcement ». Dans un l'objectif de trouver des composés durables, les fibres naturelles biodégradables présentent un plus fort potentiel que les fibres synthétiques (verre, carbone). Elles sont connues depuis des millénaires pour leur résistance notamment dans la fabrication de vêtements (coton, chanvre) et de

papiers/cartons (cellulose). De plus, l'intérêt de ces fibres et qu'elles ont une densité plus faible que celle en verre ce qui permet d'alléger les produits.

Depuis quelques années l'industrie papetière Canadienne est fortement en danger, ce projet a pour vocation de valoriser les filaments de cellulose (FC), produits par notre partenaire industriel Kruger Inc., comme agent de renforcement pour les composites. L'objectif principal est d'élaborer un composite qui puisse concurrencer les produits pétroliers. L'APL étant déjà très utilisé pour substituer les produits pétroliers, l'apport de la cellulose a pour but d'élargir les champs d'applications de ce matériau. Afin d'avoir des propriétés mécaniques optimales, il est nécessaire d'avoir un mélange homogène entre les différents composés. Le manque de compatibilité entre les FC et l'APL nécessite de faire des modifications sur la cellulose afin d'améliorer la dispersion des FC et ainsi obtenir de bonnes propriétés.

## 1.1 Le contexte actuel

L'industrie papetière Québécoise fait face depuis quelques années à deux problèmes majeurs. Le premier concerne la hausse du coût de la fibre, estimée autour de 12% entre 2012 et 2014. En effet, le développement d'internet et du numérique a eu une grande répercussion sur la production et l'utilisation du papier. Les journaux sont voués à disparaître car aujourd'hui les nouvelles sont visibles numériquement donc plus accessibles et à moindre frais. Les relevés d'impositions ou bancaires, les factures, les rapports et autres sont réalisés de manière numérique. Les habitudes changent ce qui entraîne la fermeture de nombreuses papeteries et scieries. La Figure 1-1 rend compte de la chute de la production en papier journaux et d'impression au Canada qui peut se généraliser aux autres pays [1].

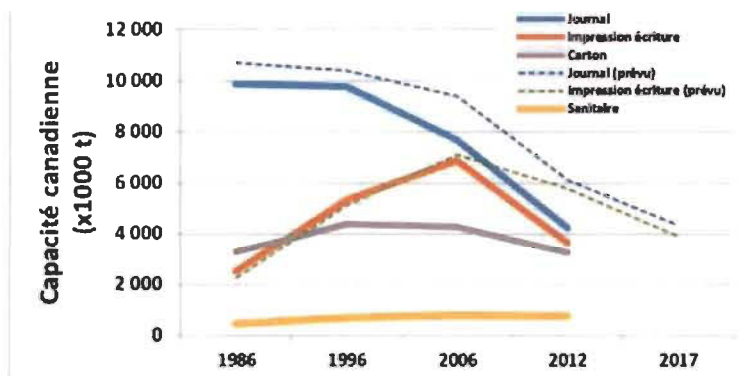


Figure 1-1 : Capacité Canadienne dans l'industrie papetière et autres depuis 1986 [2]

En parallèle à cette chute de l'évolution numérique, une autre problématique apparaît : l'apparition de nouveaux concurrents de pays tels que la Chine et le Brésil [3].

Cependant, il faut savoir que l'industrie forestière qui englobe les secteurs du bois et des pâtes et papiers comptait, en 2012, 600 000 emplois directs et indirects ce qui représente 2% du PIB du pays soit 20 milliards de dollars (2011). Ainsi, il est important pour les industries papetières de trouver d'autres manières de valoriser leurs produits, par exemple en valorisant la fabrication de papiers spéciaux (hygiéniques, ignifuges, antimicrobiens etc.) mais aussi les bioplastiques et en particulier les composites.

## 1.2 Les composites

### 1.2.1 Historique

Un composite est par définition l'assemblage d'au minimum deux matériaux non miscibles. Il est formé d'une matrice à laquelle sont ajoutés un ou plusieurs agents de renforcement (Figure 1-2). Nous sommes entourés de composites (béton, acier damassé, contreplaqué etc.), ces derniers sont très intéressants car ils permettent d'allier différents composés et ainsi faire varier différentes propriétés telles que la résistance mécanique, la tenue au feu, la résistance à de hautes températures, la densité, etc. Un bio-composite est de la même manière un composite avec au moins une partie d'origine naturelle comme la cellulose.

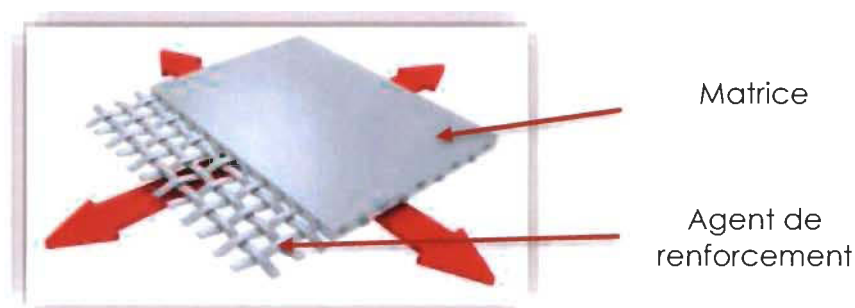


Figure 1-2: Schéma d'un composite

L'Homme n'est pas le seul à fabriquer des composites. La nature a mis en place les premiers composites : la fibre de bois. Celle-ci est composée de différentes molécules : cellulose, hémicelluloses et lignines qui s'enchevêtrent de façon à avoir un matériau avec des propriétés mécaniques remarquables et permettant la croissance en hauteur des végétaux (Figure 1-3) [4].

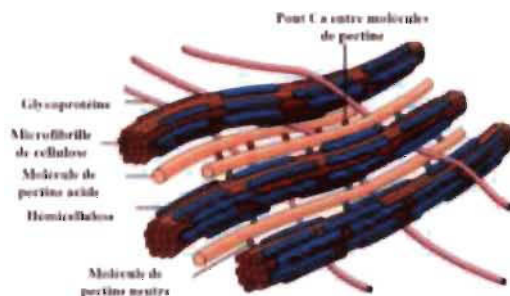


Figure 1-3: Schéma de l'arrangement des différents polymères des fibres de bois

Les composites ont une histoire qui remonte à l'antiquité avec l'utilisation de torchis mélangeant de la paille et de la terre ou encore des arcs sino-mongols en bois, corne et tendon. Ainsi, l'idée d'améliorer les propriétés d'un matériau (matrice) en le couplant avec un autre (renfort) est présente depuis des millénaires. La Figure 1-4 montre la présence et l'intérêt des composites au cours de l'histoire [5].

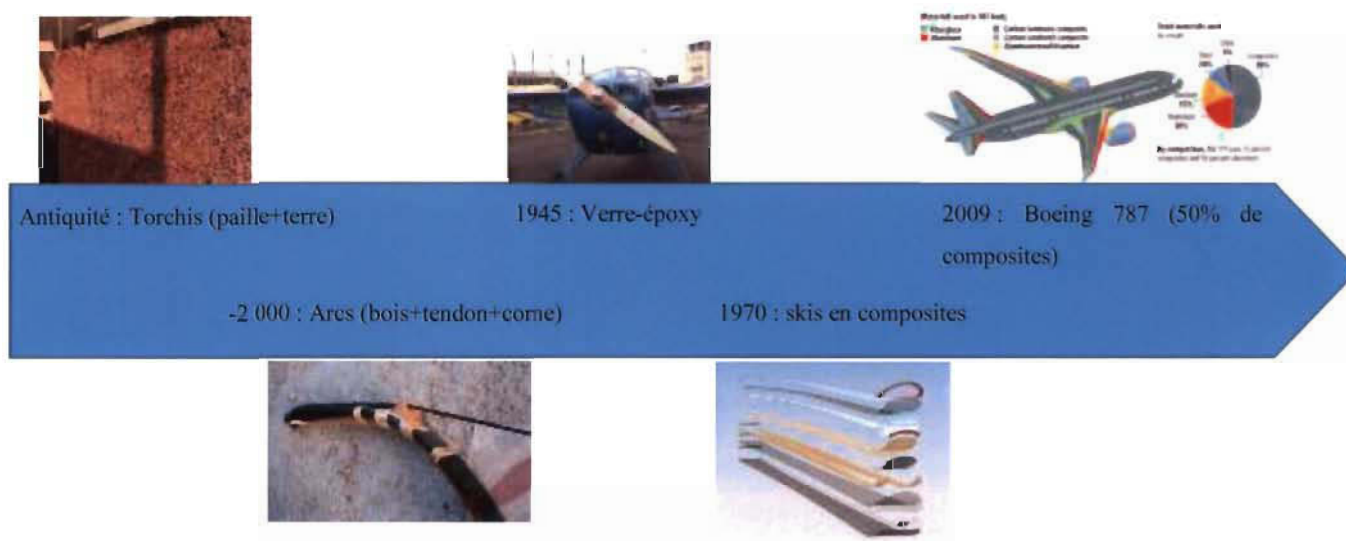


Figure 1-4 : Historique des matériaux composites

Aujourd'hui, les composites sont très utilisés dans les domaines de l'aérospatial, l'aéronautique, la défense, le sport et la biomécanique. L'intérêt pour ces domaines est d'avoir des composites de hautes performances mais avec le plus souvent des densités diminuées pour alléger les produits finaux. Le choix de la matrice et du renfort va donc être crucial en fonction des applications souhaitées.

## 1.2.2 Les matrices

### 1.2.2.1 : Généralités

La matrice est le plus souvent le composé majoritaire dans le composite. Elle a un rôle de cohésion en liant les renforts entre eux et en apportant la tenue chimique de la structure. Elle a également pour objectif de répartir les contraintes encaissées et de donner la forme finale aux produits. La classification la plus courante des matrices est la suivante (Figure 1-5) [6].

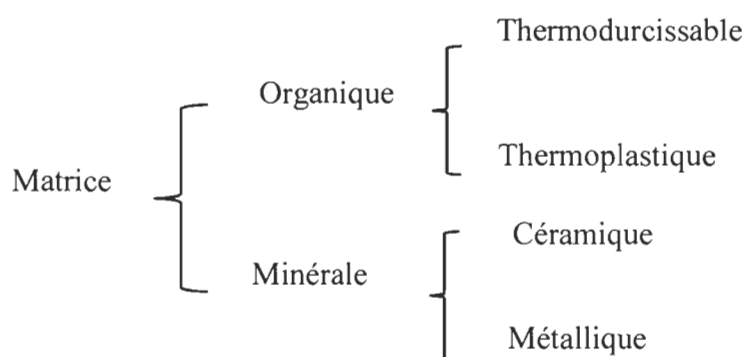


Figure 1-5 : Classification des matrices<sup>6</sup>

Les matrices minérales offrent des performances très supérieures aux matrices organiques mais elles ne sont pas biodégradables et pas durables. Ainsi, elles ne seront pas abordées dans ce rapport.

Il existe deux catégories de matrices organiques les plus utilisées sont les thermodurcissables (TD) associées à des fibres longues. Dans ce cas, les fibres sont noyées dans la matrice avec une orientation établie. Ainsi, le composite a un comportement macroscopique anisotrope. Les TD ont une structure qui forme un réseau en trois dimensions définitives. L'échauffement entraîne la formation de liaisons de polymérisation formant le réseau 3D qui durci et donne une forme définitive ainsi la transformation est donc irréversible. Parmi les TD il existe les polyesters insaturés, les vinylesters, les phénoliques, les époxydes, les polyuréthanes et polyurées ainsi que les polyimides.

La deuxième catégorie après le TD est les thermoplastiques (TP) associées à des fibres courtes. Ces fibres sont dispersées sans orientation particulière et mènent à un comportement macroscopique isotrope. Les TP se présentent sous forme de chaînes linéaires qui se plient et prennent la forme souhaitée lors du chauffage. Après refroidissement ces chaînes et la structure sont fixées. Il est possible de modifier cette contrairement au TD grâce à un autre chauffage. Parmi les TP, il y a des polymères qui, à l'état vierge, ont déjà de bonnes caractéristiques mécaniques et auxquels il est possible d'ajouter des fibres courtes afin d'améliorer certaines propriétés tels que la tenue thermique et mécanique. Les TP peuvent être par exemple des polyamides, polytéréphtalates éthyléniques et butyléniques, polycarbonates, polysulfures de phénylène, polyoxyméthylènes, polysulfurés et polypropylènes. L'APL appartient la catégorie des TP

Le choix de la matrice est déterminant car c'est elle qui va déterminer les caractéristiques principales telles que la forme, la résistance au feu ou à la chaleur, la résistance à l'eau ou l'imperméabilité etc<sup>6</sup>. Le Tableau I indique quelques informations clés quant aux choix de la matrice suivant l'application recherchée.

**Tableau I: Comparaison TP/TD [7]**

<b>Matrice</b>	<b>TP</b>	<b>TD</b>
<b>État de base</b>	Solide prêt à l'emploi	Liquide visqueux à polymériser
<b>Stockage</b>	Illimité	Réduit
<b>Moulage</b>	Chauffage + refroidissement	Chauffage continu
<b>Cycle</b>	Court	Long
<b>Tenue au choc</b>	Assez bonne	Limitée
<b>Tenue Thermique</b>	Réduite	Bonne



Chaque matrice va donc avoir des propriétés propres lui permettant d'avoir certaines applications.

Il est également possible d'ajouter des charges (microbilles de verre creuse ou noir de carbone) ou des additifs (agents de démoulage ou anti-UV, lubrifiants, colorants) [8]. Cependant, ces derniers ne vont pas avoir de forts impacts sur les propriétés mécaniques ou thermiques. L'intérêt des composites est donc d'ajouter à ces matrices des renforts tels que des fibres afin d'avoir une plus grande incidence sur les propriétés dans le but d'élargir leurs champs d'application [9]. Si nous regardons un peu plus en détail les matrices étudiées dans la littérature, nous pouvons noter que l'APL est citée comme celle ayant le plus grand potentiel pour substituer les produits pétroliers [10].

#### 1.2.2.2 : L'acide polylactique

Les démarches actuelles visent à diminuer l'utilisation des produits pétroliers en faveur des produits biosourcés et renouvelables. Dans ce cadre, l'APL s'est démarqué comme étant un candidat intéressant en tant que matériau écologique. Il est d'origine naturelle et possède des propriétés très intéressantes lui permettent de substituer le plastique d'origine pétrolière. Il est composé à ses extrémités de deux groupements réactifs : un acide carboxylique et un alcool (Figure 1-6). La présence de carbones anomériques tout le long de sa chaîne apporte une grande diversité de propriétés mécaniques et thermiques.

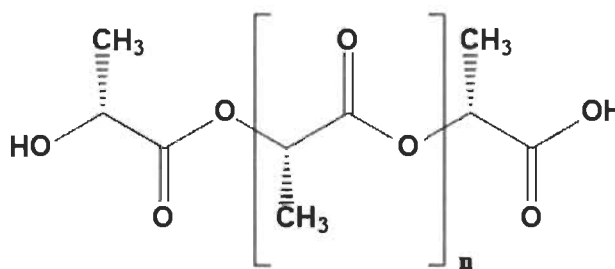


Figure 1-6: Formule développée de l'APL

L'APL est issu d'un assemblage d'unités d'acide lactique AL (Figure 1-7). Ces dernières sont composées d'un acide et d'un alcool qui peuvent réagir entre eux. Ainsi, la réaction d'estérification entre l'alcool d'une unité et l'acide d'une autre entraîne la formation d'un dimère d'acide lactique puis d'un polymère. C'est le nombre d'unités  $n$  qui va déterminer les propriétés du polymère.

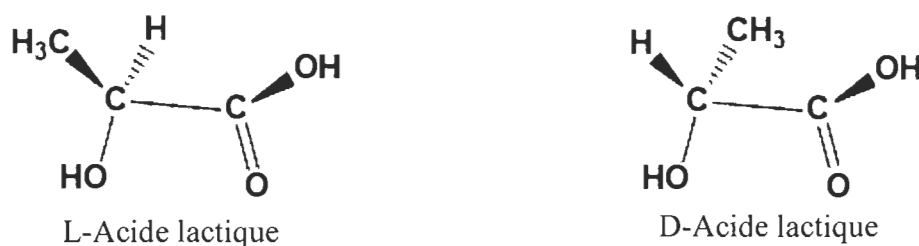


Figure 1-7: Formule développée de l'AL

L'AL est un acide organique naturel qui a été découvert en 1780 dans du lait. Depuis il est utilisé dans différents domaines (alimentation, cosmétique et pharmaceutique). Cet acide possède un carbone asymétrique et peut donc exister sous deux formes D et L (Figure 1-7).

Suite à la polymérisation de l'AL, les propriétés du polymère obtenu dépendent de nombreux paramètres : l'isomère utilisé, la température de traitement, le temps de recuit et le poids moléculaire. En effet, le pourcentage d'isomères D et L a un fort impact sur les propriétés. Il a été démontré que plus le taux d'isomères L est élevé plus le polymère sera cristallin. A l'inverse, plus il y a de l'énantiomère D plus il sera amorphe [11].

Tableau II: Propriétés de l'APL

Propriété	Unité	Produits	Valeur
Degrés de Cristallinité ( $X_c$ )	%	L-acide polylactique	0-37
Densité $\rho$	g/cm <sup>3</sup>	Amorphe	1.248
		Monocristal	1.290
Température de fusion $\Delta H_f$	KJ/mol	L-APL complètement cristallin	146
Température de fusion	°C	L-acide polylactique	145-186

L'APL est déjà très utilisé comme bioplastique dans de nombreux domaines comme l'emballage, l'encapsulation, la fabrication d'objets (bouteille, bac, sac etc.). L'avantage est que ce plastique est d'origine naturelle et est renouvelable et biodégradable. Son cycle de vie présenté Figure 1-8 montre ses différentes caractéristiques naturelles et présente le potentiel de L'APL dans la substitution des produits pétroliers en ce qui concerne l'aspect recyclable et renouvelable [12].

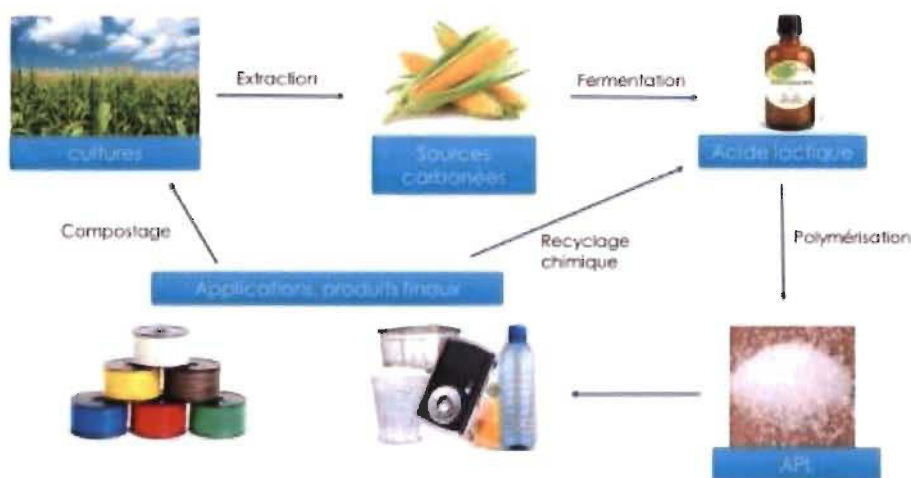


Figure 1-8: Cycle de vie de l'APL

L'AL est synthétisé par fermentation d'amidon de maïs, puis l'APL est obtenu par polymérisation de l'AL. L'APL est moulé afin de fabriquer différents objets. En fin de vie ces derniers peuvent être compostés pour servir d'apport de carbone minéral aux cultures de maïs ou être recyclés de manière chimique et redonner de l'AL.

Du point de vue mécanique, l'APL a une faible résistance aux chocs et une faible elongation à la rupture ce qui fait de lui un matériau fragile. Cependant, il possède une dureté et une rigidité assez importante lui permettant d'être utilisé comme emballage et d'entrevoir de nombreuses perspectives d'applications [13]. C'est pour cela que de nombreux travaux visent à incorporer des renforts dans cette matrice afin d'améliorer ses propriétés mécaniques. Afin de réaliser des bio-composites 100% naturel et biodégradable la plupart des renforts étudiés sont les lignines [14], l'amidon [15], les polysaccharides [16] et la cellulose [17].

### **1.2.3 Les agents de renforcements**

#### **1.2.3.1 Généralités**

Les agents de renforcement ont différentes fonctions au sein du composite. Leur premier rôle est essentiellement d'accroître les propriétés mécaniques telles que la rigidité, la résistance à la rupture, la dureté, la fatigue etc. Cependant, ils ont également pour but d'améliorer les propriétés physiques comme le comportement au feu ou à l'abrasion mécanique, la sensibilité à la température voire même des propriétés électriques. Comme évoqué précédemment, la volonté globale est d'alléger de plus en plus les produits finaux, pour ce faire, il est nécessaire que les renforts aient une faible masse volumique et une bonne compatibilité avec la matrice. Actuellement, de nombreuses fibres synthétiques, telles que les fibres de verre, de carbone, d'aramide ou « Kevlar », de bore, de silice ou de quartz<sup>5</sup> sont utilisées. Toutes ces fibres ont la particularité d'être non biodégradables, ou alors dégradables sur de longues périodes, et certaines sont toxiques.

#### **1.2.3.2 : Les renforts naturels**

Actuellement, l'enjeu consiste à remplacer les fibres synthétiques par des fibres naturelles. Ces fibres peuvent être d'origine végétale, animale ou minérale comme le démontre le Tableau III [18].

Ces fibres ont pour avantage d'avoir un faible coût, d'être biodégradables, naturelles, renouvelables et non abrasives, en plus d'avoir des densités faibles ainsi que de bonnes propriétés isolantes et mécaniques. Cependant, leur utilisation comporte également certains inconvénients, par exemple leur grande variabilité (croissance, origine, extraction) et leur anisotropie. Le principal frein à l'utilisation des fibres naturelles concerne leur importante absorption d'eau. C'est donc pour cette raison que de nombreuses recherches se dirigent vers l'augmentation de l'hydrophobicité des fibres afin de favoriser leur utilisation comme agent de renforcement.

Tableau III: Présentation des différentes fibres naturelles [19]

Origine	Provenance	Exemples
<b>Végétale</b>	Graines	Coton, Asclépiade
	Fruits	Noix de coco
	Écorces	Lin, Chanvre, Kenaf, Jute
	Feuilles	Sisal, Abaca, Ananas
	Bois	Résineux et feuillus
	Tiges	Blé, Maïs, Riz
	Cannes et roseaux	Bambou, Alfa, Roseau
<b>Animale</b>	Laine/poil	Laine, Poils, Cachemire
	Vers à soie	Soie
<b>Minérale</b>		Amiante, Wollastonite

Depuis plusieurs années, de nombreuses recherches se tendent vers l'utilisation de la cellulose comme agent de renforcement. En effet, cette dernière possède des propriétés mécaniques remarquables notamment une forte résistance à la traction et une grande rigidité. Celle-ci peut se trouver sous différentes formes : nanofibre, microfibre, pâte kraft et filament de cellulose.

### 1.2.3.3 : La cellulose

La cellulose est le polymère naturel le plus abondant de la Terre, il est synthétisé au sein de la paroi végétale pour apporter une certaine résistance et une rigidité à cette dernière. D'un point de vue structural, la cellulose est un homopolymère de D-glucopyranose. Ces monomères sont reliés entre eux par des liaisons  $\beta$ 1-4 formant ainsi une chaîne linéaire. Comme présenté sur la Figure 1-9, la paroi végétale est constituée de fibrilles de cellulose qui sont elles-mêmes composées par des microfibrilles formées par des chaînes linéaires de cellulose [20]. De plus, les unités glucopyranoses présentent 3 hydroxyles libres qui entraînent la formation de liaisons hydrogènes [21]. Ces liaisons peuvent être intra- et intermoléculaires, entraînant une grande stabilité mécanique dans les fibres. La cellulose est composée de zones cristallines, possédant beaucoup de liaisons hydrogènes et de zones amorphes qui en contiennent beaucoup moins, ce qui lui confère une structure semi-cristalline. Ainsi, grâce à cette cristallinité, la cellulose possède une faible dilatation thermique et une forte résistance à la traction [22] [23].

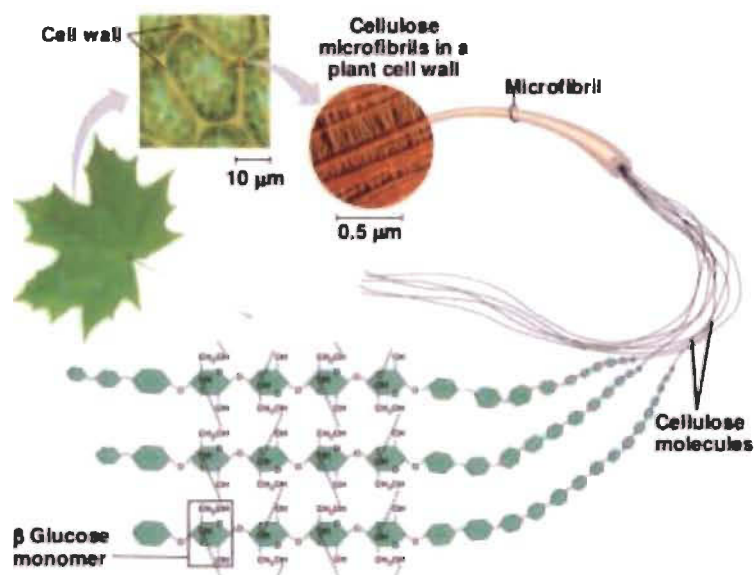
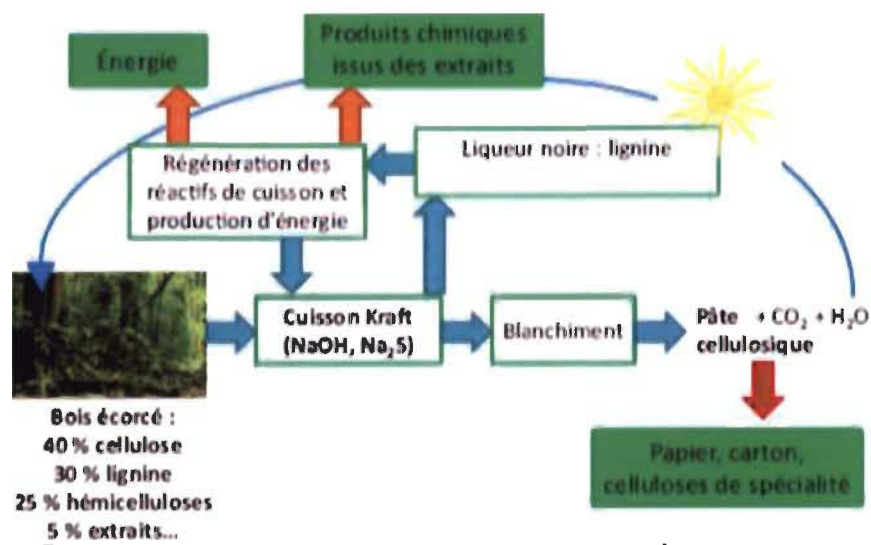


Figure 1-9: Configuration spatiale de la cellulose au sein de la paroi végétale [23]

La cellulose possède de nombreuses fonctions alcools primaires et secondaires, elle est donc très polaire et possède un caractère hydrophile plutôt marqué. Ainsi, les hydroxyles présents à sa surface lui permettent d'absorber et fixer des molécules d'eau sans pour autant y être soluble. En ce qui concerne ses propriétés mécaniques, elles sont dépendantes de son origine botanique et de son mode d'extraction. En effet, le degré de polymérisation et la cristallinité peut changer d'une espèce à l'autre et donc engendrer des modifications de propriétés et de potentiel de renfort [24] [25] [26].

La cellulose est le principal composant de la paroi. Néanmoins, elle n'est pas le seul élément composant la paroi cellulaire. Celle-ci est composée de nombreuses autres structures notamment de pectines, de protéines, d'eau, de lignines, et d'hémicelluloses.

Depuis la fin du XIXème siècle, de nombreux travaux de recherches mettent en place des procédés d'extraction et de purification de la cellulose. Actuellement, le plus utilisé est le procédé Kraft (Figure 1-10). La première phase de l'extraction a pour but de fragiliser les liaisons entre les différents composants (lignines, hémicelluloses et cellulose) en laissant les copeaux de bois dans un mélange alcalin de soude et de sulfure de sodium. Par la suite le mélange dépourvu d'hémicellulose est placé sous pression et chaleur durant plusieurs heures. Cette étape aboutie à la délignification. Ceci permet de recueillir la cellulose après lavage et filtration sur tamis [27][28].



### 1.2.3.4 : Les filaments de cellulose

Nous pouvons distinguer différentes formes de produits cellulosiques. Les principales différences se trouvent dans la longueur des chaînes et au niveau de leur cristallinité. Il est possible par traitements chimiques ou enzymatiques de rompre certaines liaisons osidiques dans le polymère afin de réduire la taille de ce dernier. Comme expliqué précédemment, la cellulose est composée de zones cristallines et amorphes. Il est possible par exemple de cliver les zones amorphes afin de ne garder que les parties cristallines, nous parlons alors de nanocristaux de cellulose ou microcristaux suivant la taille. Ainsi, nous pouvons distinguer les nanocristaux, les microfibrilles, les microcristaux ou encore les fibres Kraft.

Dans ce projet, le travail de recherche s'effectue sur des filaments de cellulose produits par l'entreprise Kruger située à Trois-Rivières (Canada). Ces filaments sont obtenus par pelage mécanique de fibres Kraft. Ils ont la caractéristique d'avoir un rapport longueur sur épaisseur se distinguant très largement des autres produits cellulosiques (Figure 1-11).

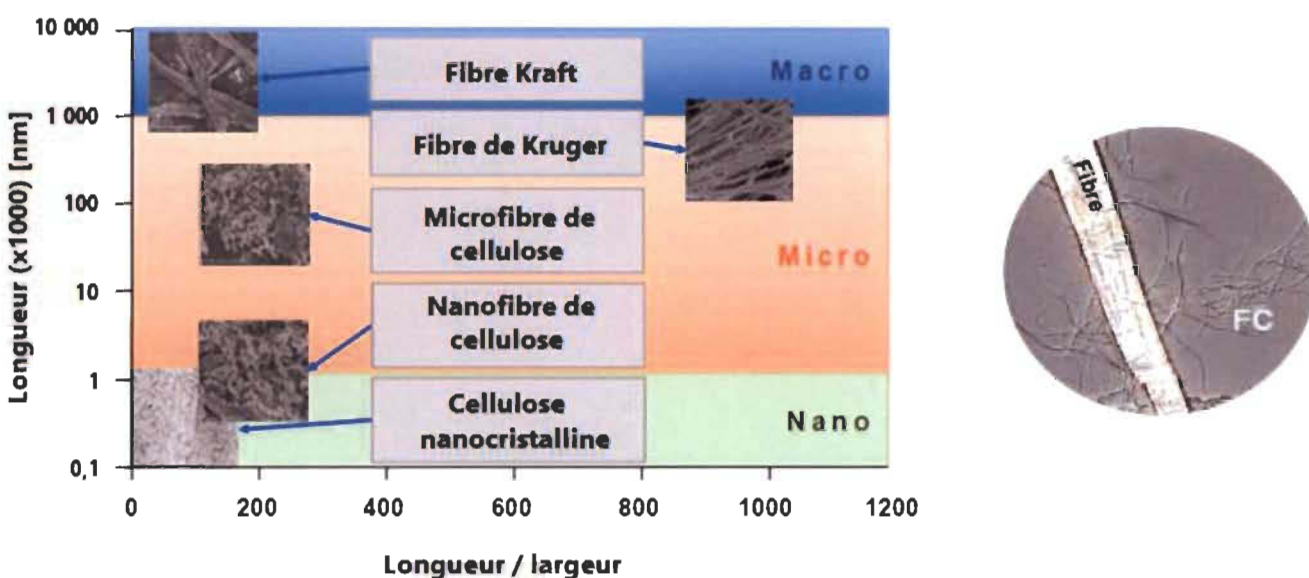


Figure 1-11: Comparaison des FC aux autres produits cellulosiques

Or, la capacité de renfort mécanique d'une fibre est directement proportionnelle à sa longueur et inversement proportionnelle à sa largeur. Les filaments de Kruger sont donc d'excellents candidats en tant qu'agent de renforcement.



## 1.5 Objectifs

Le problème rencontré lors de l'utilisation de FC comme agent de renforcement provient de la mauvaise compatibilité entre la matrice APL, apolaire et hydrophobe, et des FC, polaires et hydrophiles. Ceci entraîne une mauvaise dispersion de ces derniers au sein de la matrice et donc des propriétés mécaniques non optimales [30]. Pour y remédier, il est possible de fonctionnaliser les groupements hydroxyles de la cellulose afin de la rendre plus hydrophobe.

Pour cela, nous avons choisi de nous intéresser au greffage d'APL sur les filaments de cellulose dans le but d'augmenter leur compatibilité avec la matrice afin d'obtenir de nouveaux bio-composites avec des propriétés mécaniques optimales. Ce greffage peut se faire de deux manières, la polymérisation d'oligomères d'APL puis leur greffage sur la cellulose ou alors polymériser les oligomères *in situ* c'est-à-dire directement les sur la cellulose en une seule étape. L'objectif est d'avoir des FC présentant des oligomères d'APL à sa surface afin de pouvoir créer des interactions avec la matrice d'APL de forts poids moléculaires. Ainsi, les FC présenteraient une meilleure compatibilité avec la matrice et se mélangeraient de manière plus homogène pour ainsi améliorer les propriétés mécaniques.

## Chapitre 2 - Revue des capacités chimiques de ce projet

L'objectif de ce projet consiste à renforcer la matrice d'APL avec des FC dans le but d'augmenter les champs d'application de ce polymère biodégradable. De manière globale, les propriétés mécaniques vont donc être dépendantes de ces deux matériaux. Différents paramètres doivent donc être étudiés. D'une part la synthèse de l'APL, à partir de l'AL ou d'un lactide, nous permettant de modifier ses propriétés, et d'autre part la modification de la cellulose pour l'amélioration de la compatibilité avec la matrice.

### 2.1 L'acide polylactique

#### 2.1.1 Synthèse de l'AL

L'acide lactique grâce à ses différentes propriétés offre un potentiel important tant dans le domaine des matériaux que dans le domaine alimentaire. C'est pour cela que de nombreuses recherches se dirigent vers l'optimisation de la synthèse de cet acide qui peut se faire selon deux voies : biologique ou chimique.

Concernant la voie biologique, il faut savoir que l'acide lactique est présent naturellement dans de nombreux organismes tels que les bactéries mais également dans certaines cellules de l'Homme et en particulier dans les cellules musculaires. Il est obtenu par fermentation de composés glucidiques notamment de glucose et de lactose. L'organisme va transformer un hexose en deux trioses et stocker l'énergie libérée lors de la réaction sous forme d'ATP.



La méthode industrielle consiste à utiliser des bactéries. Ces dernières en milieu approprié fermentent des hexoses en sel de lactate de calcium. Par la suite les lactates sont canalisés dans un réservoir puis protonés. Ainsi, la solution finale est composée d'un mélange d'AL et de sels d'AL [29][30].

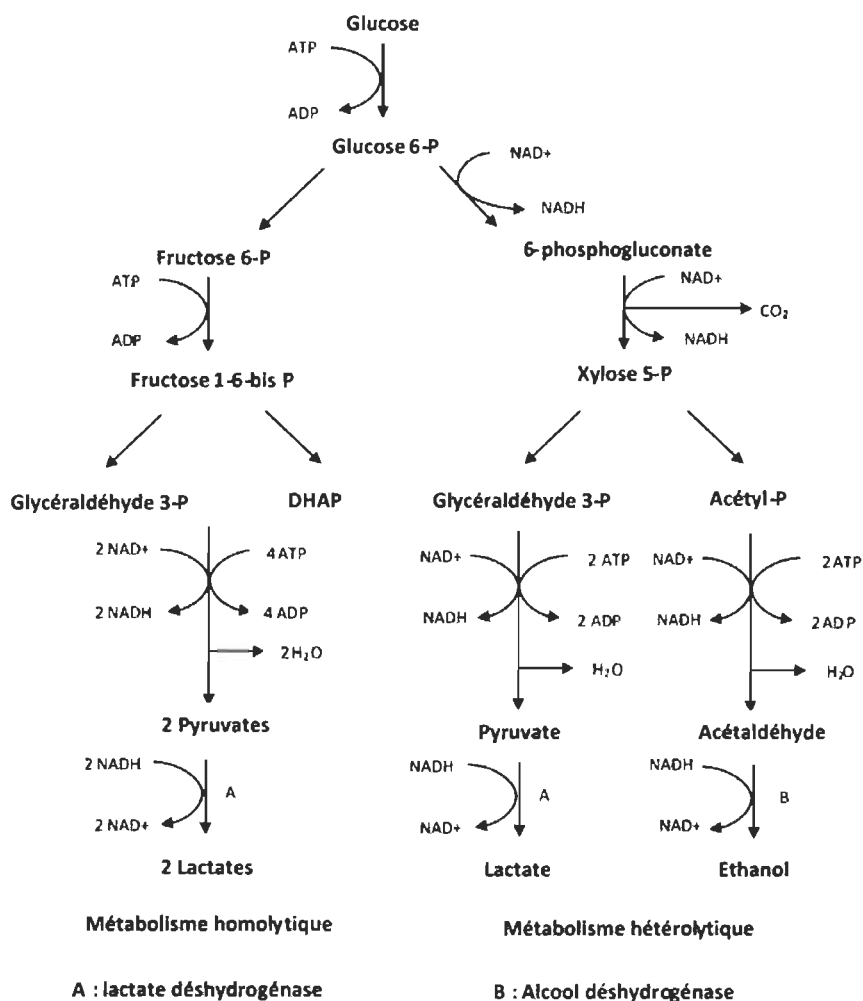
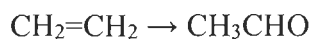


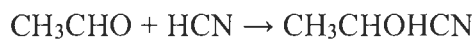
Figure 2-1 : Schéma de synthèse de l'AL selon la voie biologique

La voie chimique, quant à elle, consiste à faire réagir l'acétaldéhyde issu de l'éthylène avec le cyanure d'hydrogène en présence d'une base et à pression élevée. Le composé obtenu, l'acétonitrile, est ensuite récupéré par distillation puis hydrolysé en acide lactique ( $\text{CH}_3\text{CHOHCN} + \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHOHCOOH} + \frac{1}{2} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  Éq. 2-2). [6]

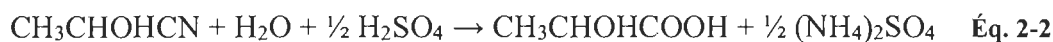
Formation de l'acétaldéhyde à partir de l'éthylène (produit pétrolier)



Addition du cyanure d'hydrogène



Hydrolyse par l'acide sulfurique





### 2.1.2.1 Polymérisation par condensation directe

La première voie de synthèse, telle que présentée sur la Figure 2-2, fait intervenir l'AL comme monomère de base et se présente comme une réaction d'estérification classique. Elle est donc lente et équilibrée. Il est décrit dans la littérature que l'ajout de catalyseur tel qu'un acide comme, l'acide sulfurique, phosphorique ou borique est nécessaire pour activer la réaction [33,34]. Il est également possible d'utiliser des complexes organométalliques en tant que catalyseur, il est cité des dérivés d'aluminium, du géranium, de l'étain, de l'antimoine, du titane, du plomb ou encore du zinc [35]. En effet, l'attaque nucléophile de l'alcool sur le carbone de l'acide carboxylique n'est pas favorisée. L'ajout d'un catalyseur acide, donneur de  $H^+$ , va protoner l'acide carboxylique et favoriser l'attaque nucléophile de l'alcool par la formation d'un carbocation. Ainsi, la catalyse acide facilite la substitution nucléophile et donc la polymérisation (Figure 2-3). Les réactions sont effectuées dans des solvants tels que le toluène, l'éthanol, le butanol, le tétrahydrofurane, des ester ou des éthers à des températures variant entre  $180^{\circ}C$  et  $200^{\circ}C$ , et entre 30 et 90 heures [36] [37].

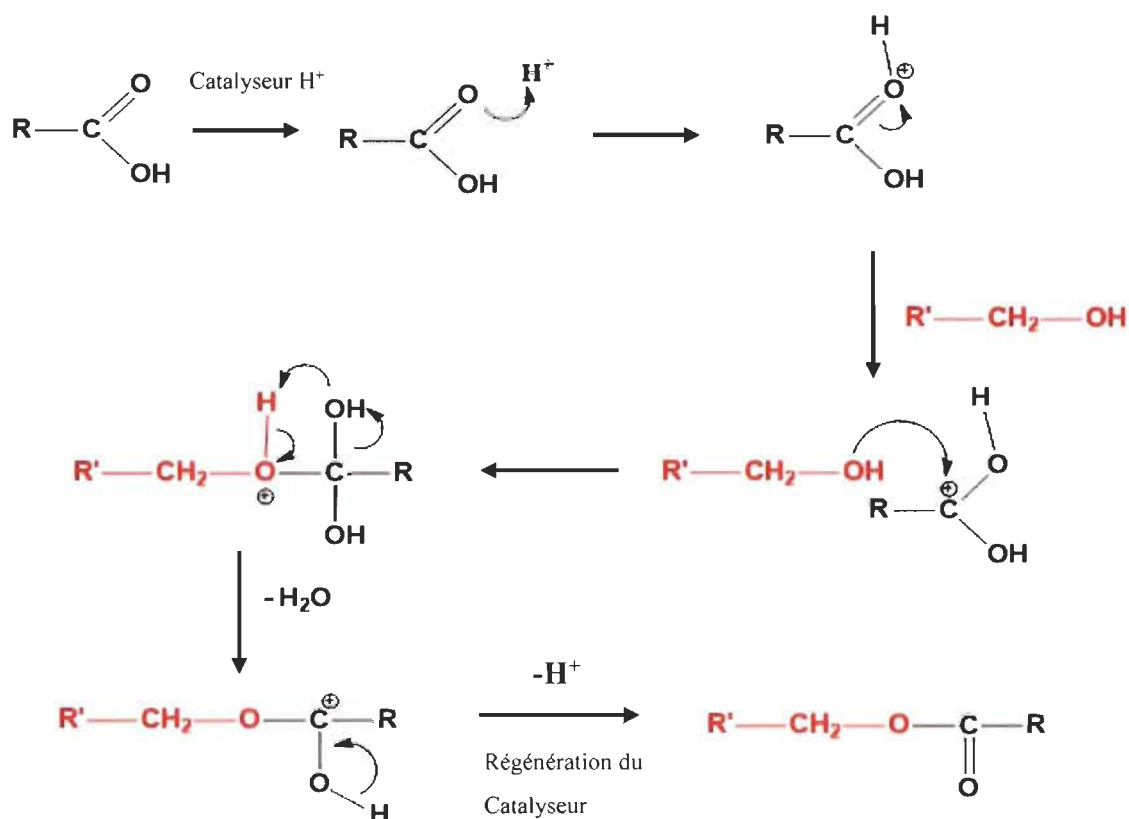


Figure 2-3: Schéma de réaction d'une estérification en milieu acide

Le problème rencontré est que cette polymérisation forme des polymères inutilisables, vitreux, fragiles et de faibles poids moléculaires. En effet, la présence d'eau, d'impuretés et la faible concentration de groupement terminaux entraînent un équilibre et l'arrêt de la polymérisation. Il est donc nécessaire d'ajouter des agents de couplages externes (diol, isocyanate, époxyde, peroxyde etc.) [38] pour avoir des polymères de plus hauts poids moléculaire et ainsi obtenir un polymère avec un intérêt économique.

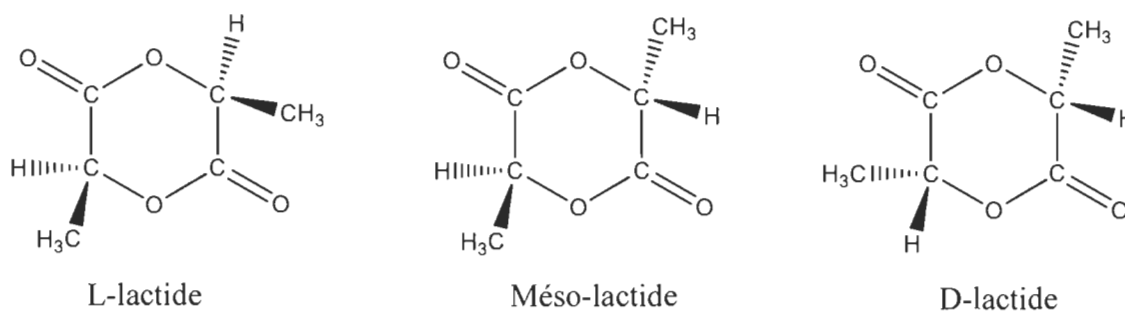
### 2.1.2.2 Polymérisation par condensation azéotropique

La seconde voie de synthèse (Figure 2-2) utilise le principe de condensation azéotropique. Cette condensation a pour but d'éliminer l'eau au fur et à mesure qu'elle est produite dans le milieu en formant un azéotrope. L'élimination de l'eau entraîne alors un déplacement d'équilibre de la réaction d'estérification en faveur de la polymérisation. Il est alors possible de contrôler les poids moléculaires ainsi que les propriétés souhaitées [40].

### 2.1.2.3 Voie par ouverture de cycle

Cette méthode a été découverte au milieu du XX<sup>ème</sup> siècle par Carothers et *coll.* [39]. Ces derniers, ont décrit la polymérisation réversible cyclique d'un ester à six chaînons ou lactide. Une molécule de lactide comporte deux unités d'AL déshydratées, il est donc composé de deux carbones asymétriques et peut se présenter sous trois formes d'énantiomères (

Figure 2-4).



**Figure 2-4 : Configuration des différents lactides commerciaux**

Ces lactides sous forme solide sont obtenus par déshydratation de l'AL, ils sont le résultats d'une dépolymérisation de prépolymères de 5 à 28 unités qui a lieu afin d'équilibrer la réaction.

La polymérisation par ouverture de cycle du lactide se fait généralement dans le toluène, en présence d'initiateurs cationiques (trifluorométhane sulfonique, acide de méthyle trifluorométhane sulfonique) ou anioniques (méthoxyde de potassium, potassium phénoxide et benzoate de potassium) [40]. Associé à l'initiateur, il est souvent ajouté un catalyseur métallique car il permet une polymérisation plus rapide et avec de meilleur rendement. Parmi les catalyseurs, il est cité : les hydroxydes de sodium/potassium/lithium, le lactate de sodium, les acétates de sodium/potassium/zinc/calcium etc. Cependant, le catalyseur le plus étudié et utilisé est le 2-éthylhexanoate d'étain [ $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ ] [30]. Henton et *coll.* ont décrit le mécanisme d'action du catalyseur d'étain avec le lactide (Figure 2-5) [41].

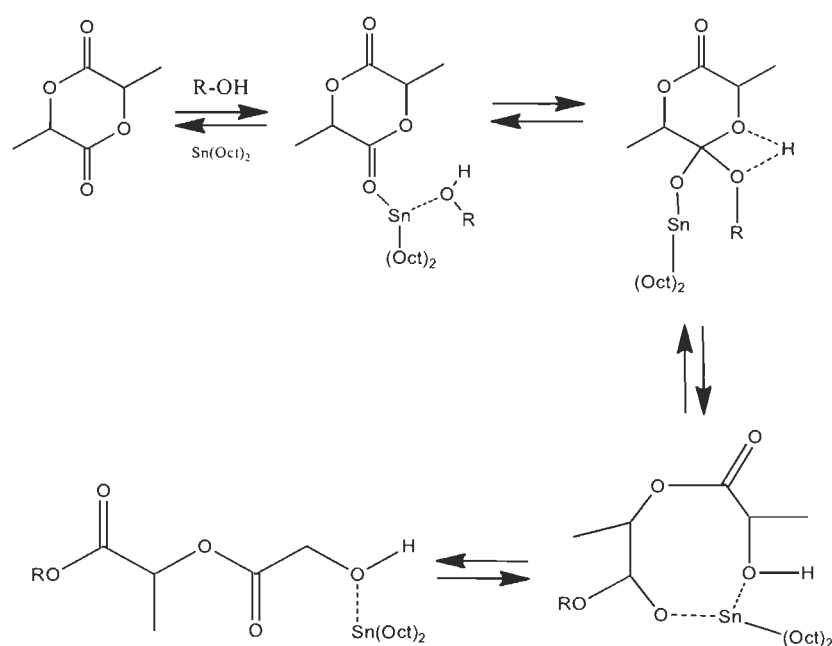


Figure 2-5: Schéma d'action du catalyseur d'étain

L'APL obtenu a un poids moléculaire variables selon l'initiateur, le catalyseur et les conditions appliquées (température, pression, durée, concentration). Ainsi, il est possible d'avoir des poids moléculaires et des propriétés allant d'un film avec une certaine elongation à des contenants un peu plus « fragile » mais avec une force très élevée.

#### 2.1.2.4 Polymérisation par activation micro-onde

Enfin, le développement de réactions chimiques plus « vertes » a conduit à l'utilisation, des micro-ondes. Cette méthode apparaît comme une solution permettant l'économie d'énergie. En effet, les micro-ondes créent une agitation des molécules polaires ce qui entraîne des frictions et une montée en température rapide et homogène. Ainsi, cela permet d'activer plus facilement et plus vite les réactions. La réaction d'estérification se déroulant entre deux groupements polaires, un alcool et un acide, elle peut ainsi être activée par micro-ondes. Ces réactions présentent les mêmes mécanismes que ceux décrits précédemment mais sont menées beaucoup plus rapidement (entre 10 et 60 minutes) [42][43].

#### 2.1.3 Les différentes formes et applications

Comme nous venons de le voir, il existe une grande diversité de réactions et de processus qui mènent à la polymérisation de l'APL. Ainsi, les poids moléculaires se situent de manière globale entre 10 000 g/mol (140 unités) et plus de 100 000 g/mol (1 400 unités). Le degré de cristallinité, les propriétés mécaniques (résistance à la traction, module de Young, etc.), les propriétés thermiques et les propriétés optiques vont dépendre d'une part du degré de polymérisation (DP) mais aussi du ratio L/D et de la voie de polymérisation utilisée [44]. En général, il est fait une distinction entre les polymères formés par ouverture de cycle, appelés acide polylactide et ceux formés par polycondensation appelés acide polylactique.

L'APL peut se trouver sous différentes formes : monofilament, multifilament, fibre, structure tricotée, structure tressés, matériau composite ou encore film. Ainsi, grâce à cette grande diversité de propriétés et de forme, l'APL peut être utilisé dans de nombreux domaines [45] : sportif (tenue de sport et matériel de sport), médical (échafaudage pour l'ingénierie tissulaire comme tendons et os, ce qui demande d'avoir une grande résistance à la pression [46][47][48], suture grâce à sa biocompatibilité et sa biodégradation [49], vêtements médicaux [50], prothèses tressées), pharmaceutique (encapsulation de substance active), mobilier, produits agricoles et d'hygiène [51], l'agroalimentaire pour éviter la pénétration de gaz et liquide [52] et l'emballage [14].



Au final, l'APL est une matrice TP qui peut être synthétisée de 3 façons différentes pour donner différents types de polymère allant des films à des filaments de différents DP. Le but de ce projet est d'observer l'effet de l'ajout de FC dans cette matrice pour ainsi envisager d'autres applications à ce polymère. Cependant, nous avons vu précédemment qu'il est nécessaire de modifier la cellulose incorporée et d'augmenter son hydrophobicité afin d'optimiser sa dispersion pour ainsi obtenir des propriétés mécaniques optimales et homogènes.

## **2.2 Modifications chimiques de la cellulose**

### **2.2.1 Généralité sur les modifications**

Il a été démontré que la cellulose forme des agrégats dans les matrices d'APL pour deux raisons :

- Ses liaisons hydrogènes : les liaisons hydrogènes entre les chaînes de cellulose apporte une cohérence entre les fibres ce qui ne favorise pas la dispersion de la cellulose au sein d'une matrice.
- Son caractère hydrophile et polaire : l'APL est plus hydrophobe et moins polaire que la cellulose c'est-à-dire avec des caractères opposés. Ainsi lorsqu'ils sont mélangés, la cellulose ne présente pas d'affinité pour l'APL et reste sous forme d'agglomérat à l'image de la goutte d'eau dans de l'huile.

La plupart des travaux ont donc pour but la modification de la cellulose, en particulier autour du greffage de molécules hydrophobes afin d'augmenter le caractère hydrophobe de la cellulose, et de diminuer la formation de liaisons hydrogènes et donc d'améliorer son affinité avec l'APL [53].

Il existe des dizaines de modifications de la cellulose, la Figure 2-6 en présente 2 majeurs :

- Modification du squelette : coupure C2/C3, hydrolyse et coupure oxydative
- Modification des groupements hydroxyles

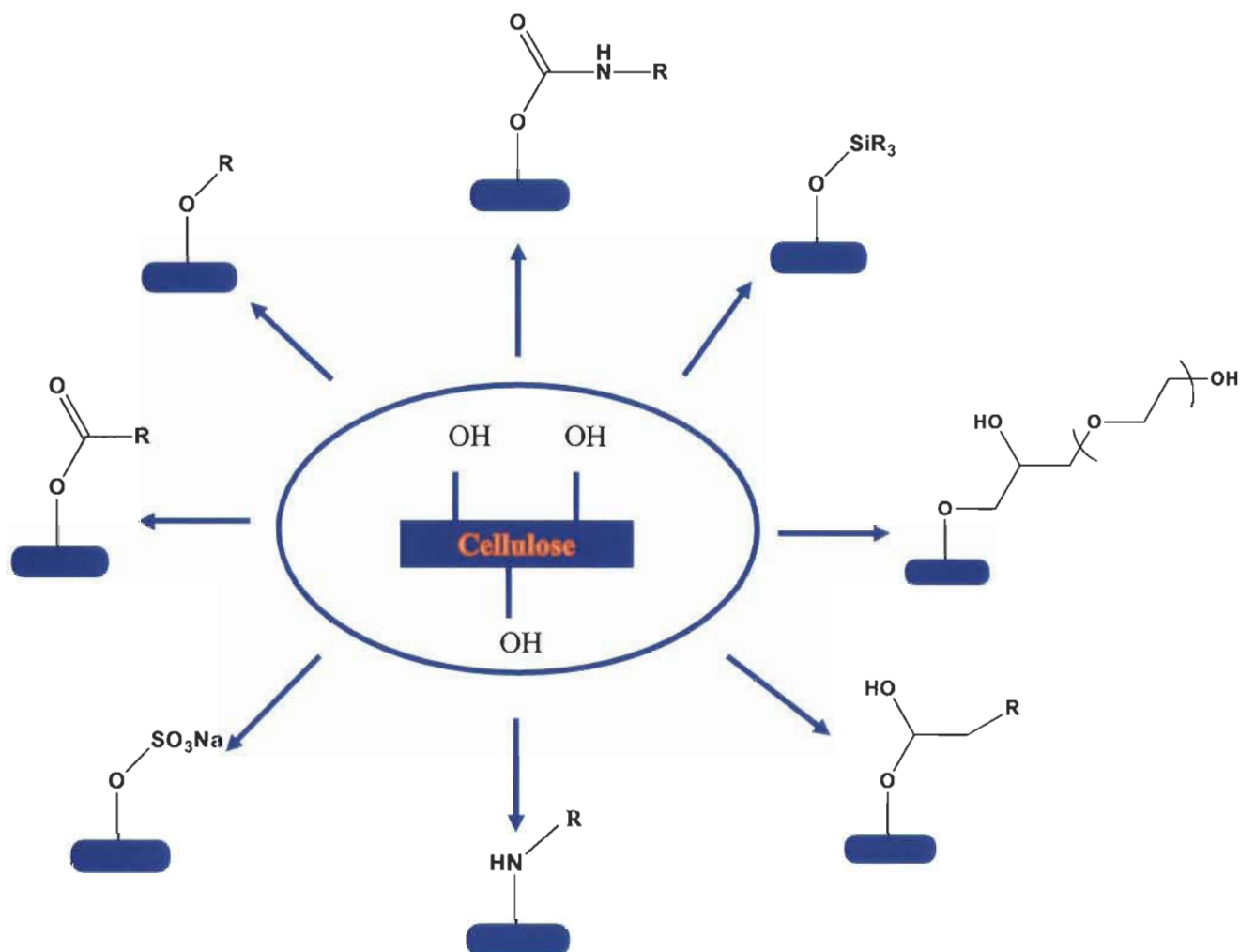


Figure 2-6: Exemple de modifications réalisées sur la cellulose

La figure 2-6 ci-dessus présente toutes les modifications générales qu'il est possible de réaliser sur la cellulose [54][55]. Cependant, les hydrolyses acides et les coupures oxydatives sont à éviter dans notre cas. Vu que la particularité des FC de Kruger est leur rapport longueur sur épaisseur, il est donc nécessaire de maintenir leur longueur et de ne pas hydrolyser ou couper des liaisons.

Parmi, toutes ces réactions, celle d'acylation est la modification la plus utilisée dans la littérature pour les composites. Elle consiste en une réaction d'estérification par des acides gras ou par des anhydrides d'acides (plus réactifs) afin d'augmenter son hydrophobicité.

## 2.2.2 Amélioration de la compatibilité FC/APL

La réactivité des FC est difficilement comparable avec celle des nanocristaux ou « nanowhiskers » et de la nanocellulose. En effet, alors qu'il est possible d'effectuer des réactions en milieu homogène avec de la nanocellulose, les FC restent en suspension dans le milieu, ce qui conduit à une réaction en milieu hétérogène, moins favorisée. Du point de vue réactivité, les FC se rapprochent plus des fibres végétales telles que le coton, le sisal ou encore le kenaf. En d'autres termes, les réactions de greffage sont moins favorisées sur les FC que sur la nanocellulose.

L'APL comportant des extrémités réactives, il est possible de le greffer et de le polymériser directement sur la cellulose. Cette polymérisation peut se faire, comme vu précédemment, à partir du lactide ou de l'AL ( Figure 2-7).

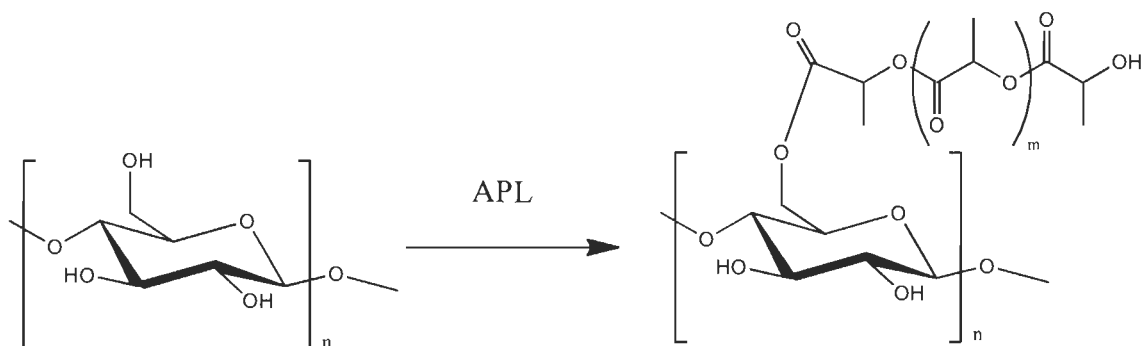


Figure 2-7: Greffage de l'APL sur la cellulose

### 2.2.2.1 : Greffage *in situ* d'oligomères d'APL sur la cellulose à partir du lactide

La réaction de polymérisation par ouverture de cycle du lactide est comparable à une réaction de transestérification entre un alcool et un ester. Il est donc possible de polymériser *in situ* c'est-à-dire directement l'APL sur la cellulose en une étape.

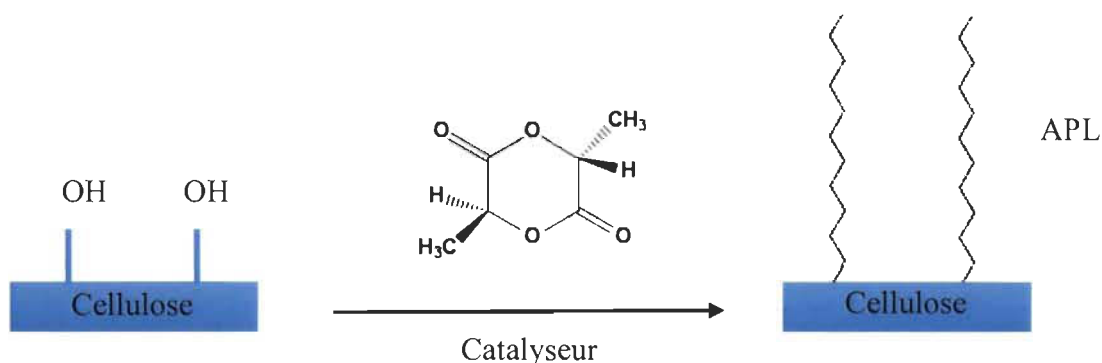


Figure 2-8: Greffage du lactide et polymérisation d'APL *in situ* sur la cellulose

La polymérisation par ouverture de cycle, présentée précédemment, peut donc se faire directement sur la cellulose ou les fibres naturelles [56] La méthode la plus utilisée consiste à fixer le lactide sur la cellulose. Ensuite, la polymérisation en APL se fait par ouverture de cycle dans le toluène en présence du catalyseur  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  [57] La présence d'une case quantique<sup>1</sup> libre sur le catalyseur d'étain permet la formation d'une liaison de coordination avec l'un des deux oxygènes du groupement ester du lactide entraînant l'apparition d'une lacune électronique<sup>2</sup> au niveau du carbone. L'attaque nucléophile de l'oxygène d'un groupement hydroxyle de la cellulose est ainsi favorisée et aboutit au greffage d'un dimère d'AL sur cette dernière (Figure 2-9). Par la suite la réaction de polymérisation se réalise comme indiquée dans la Figure 2-6.

<sup>1</sup> Orbitales atomiques qui peuvent être occupées par un électron

<sup>2</sup> Case quantique restée vide sur un atome

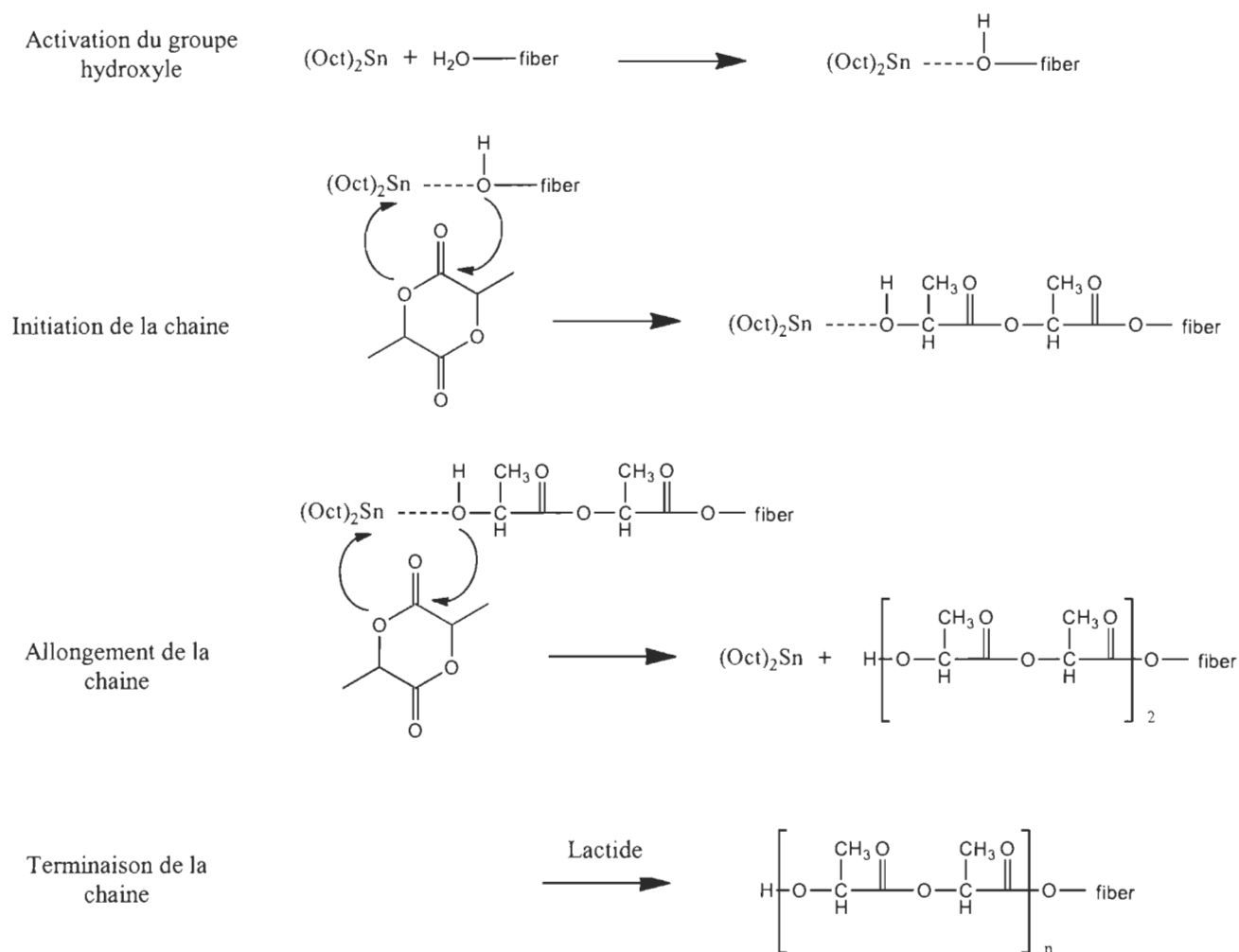


Figure 2-9: Schéma de polymérisation de l'APL sur la fibre en présence de  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$

De manière générale, les réactions se font entre 2 et 24 heures [58][59][60] à des températures comprises entre 50 et 160°C [61] ou par activation micro-onde [62], le plus souvent en milieu anhydre et sous atmosphère inerte. Ces polymérisations aboutissent à des DP compris entre 3 et 40. Pour ce qui est du greffage, les DS varient entre 0.5 et 2.

Les expériences précédentes ont montré que la cellulose/fibre modifiée présente une meilleure stabilité thermique ce qui permet d'éviter la dégradation observée habituellement avec des fibres non modifiées lors de son incorporation aux matrices (procédé effectué à des températures supérieures à 170 °C). Le greffage d'APL entraîne également une meilleure dispersion de la cellulose au sein de la matrice, notamment pour les composites APL-Cellulose grâce à une bonne compatibilité entre la cellulose modifiée et la matrice. Le composite obtenu possède alors de meilleures propriétés mécaniques (par exemple longueur d'élongation, module de flexion, force de flexion etc.) ainsi qu'une meilleure biodégradabilité [63]. En effet, la dégradation en présence de cellulose est plus rapide et génère moins de résidus.

D'autres études ont été menées dans le but d'utiliser des catalyseurs plus soucieux de l'environnement et de diminuer les coûts énergétiques. Par exemple, De Paula et *coll.* ont élaboré une méthode de polymérisation sans solvant, en utilisant un catalyseur moins toxique pour l'environnement que des catalyseurs acides toxiques et polluants habituels : l'hydruure de magnésium [64]. Il est également possible de trouver des travaux portant sur l'amélioration du DS de la cellulose grâce à des mécanismes qui favorisent l'attaque nucléophile de la cellulose sur le lactide. Lee et *coll.* ont étudié un mélange de solvant : liquide ionique (LI) et DMSO et analysé l'apport du DMSO dans la réaction de polymérisation *in situ* [65]. Le LI a pour rôle de couper les liaisons hydrogènes et d'empêcher leur reformation afin de solubiliser la cellulose. Par la suite, ils ont démontré qu'en présence de DMSO ces liaisons sont légèrement affaiblies ce qui augmente l'efficacité de l'attaque nucléophile de la cellulose sur l'APL ou le lactide (Figure 2-10).

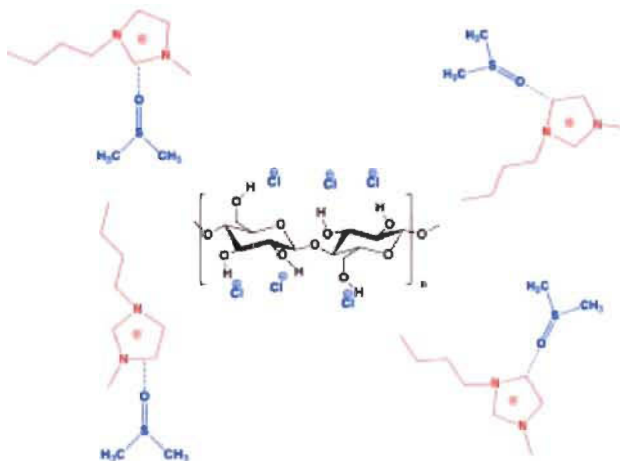


Figure 2-10: Schéma des interactions entre la cellulose, le LI et le DMSO

Dans une approche plus structurale, Wu et *coll.* ont réalisé un mélange astucieux. Ils ont dans un premier temps effectué la polymérisation du D-lactide sur la cellulose ( $DP \approx 40$ ). Puis, dans un second temps, ils ont mélangé la cellulose greffée d'acide-D-poly lactique avec des homopolymères d'acide L-poly lactique. Grâce à ce mélange de deux isomères, ils ont décrit la formation de stéréo-complexes. Ces derniers permettent la mise en place d'une structure plus ordonnée améliorant ainsi la cristallinité du composite et donc les propriétés mécaniques. La Figure 2-11 montre la formation de ces complexes et explique l'amélioration de la cristallinité du composite à travers un système beaucoup plus ordonné [66].

### Zip-lock structure

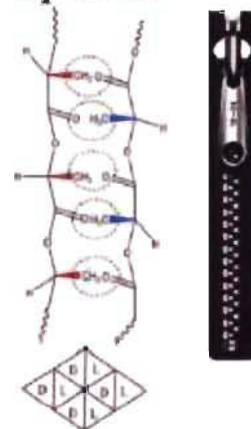


Figure 2-11: Formation du stéréo-complexe

Les réactions de polymérisation sur la cellulose à partir du lactide entraîne la formation d'oligomères jusqu'à 40 unités avec des DS compris entre 0.5 et 2. L'avantage de l'utilisation du lactide est qu'il est plus facile de réguler la réaction et la conformation des oligomères résultant. Cependant, ces réactions sont menées sur des petites quantités et sont compliquées à mettre en œuvre du point de vue industriel. Le principal frein à cette méthode est le coût du lactide. En effet, malgré une meilleure réactivité que l'AL, son coût est beaucoup plus élevé et s'accroît avec la pureté (D/L/mélange). L'AL étant plus disponible, moins cher et plus facile à utiliser il semble donc présenter plus d'intérêt du point de vue industriel et commercial.

#### 2.2.2.2 : Greffage *in situ* d'oligomère d'APL sur la cellulose à partir de l'AL

Comme nous l'avons expliqué précédemment, la réaction de polymérisation de l'APL est une réaction d'estérification entre un groupement hydroxyle d'un monomère AL et l'acide carboxylique d'un autre monomère. C'est une réaction lente et équilibrée. Il est donc nécessaire d'accélérer la réaction par l'ajout d'un catalyseur ou de déplacer l'équilibre en enlevant l'eau par exemple.

Dans la littérature, et de manière générale, les réactions sont menées entre 100 et 180°C entre 2 et 6 heures [67] [68] Des catalyseurs tels que le dichlorure d'étain et le dihydrate d'acétate de zinc sont également utilisés. La polymérisation *in situ* aboutit à des DP compris entre 2 et 14 et des DS entre 0.3 et 1. La cellulose modifiée présente une meilleure dispersion dans la matrice d'APL. De plus, il a été démontré que la cellulose joue un rôle d'agent de nucléation au sein de la matrice, ce qui favorise la cristallisation de la matrice d'APL et améliore les propriétés thermiques et mécaniques du composite [69]

La Figure 2-12 présente des images obtenues avec un microscope électronique à balayage [63], les différences entre la cellulose non modifiée (a) et la cellulose modifiée (b) et confirme la présence d'APL sur la cellulose. En ce qui concerne les composites : celui réalisé avec de la cellulose non modifiée (c) présente des amas alors que celui contenant de la cellulose greffée (d) présente un aspect lisse et homogène. Ces résultats suggèrent l'importance du traitement de la cellulose dans la dispersion et la compatibilité avec la matrice.

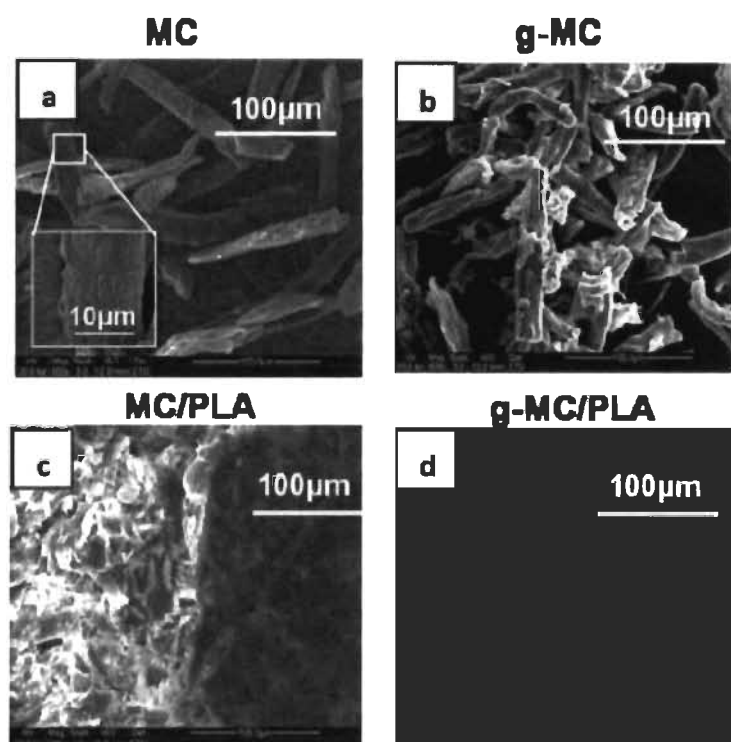


Figure 2-12: Résultats de MEB de Xiao et coll. [63]



Les réactions de polymérisation *in situ* sur la cellulose peuvent donc se faire également à partir d'AL en présence d'un catalyseur. La principale différence avec les réactions utilisant le lactide concerne l'étape de greffage. En effet, le DS semble être moins élevé avec l'AL que ceux obtenus à partir du lactide. Cependant, les résultats obtenus en termes de dispersion et de propriétés mécaniques sont les mêmes. L'utilisation de l'AL a donc tout son intérêt dans la polymérisation *in situ*.

Pour conclure, les réactions de polymérisation *in situ*, à partir du lactide ou de l'AL, sont fréquemment décrites dans la littérature. Elles sont réalisables sur différentes formes de cellulose (NCC, MCC, nanowiskers) et de fibres. L'ajout de chaînes d'oligomère d'APL sur la cellulose a un réel apport aussi bien du point de vue dispersion que du point de vue de la cristallinité et des propriétés mécaniques. Il existe d'autres manières d'améliorer la compatibilité entre les deux matériaux et notamment grâce à l'ajout d'agent de réticulation ou au greffage d'autres molécules hydrophobes.

### 2.2.2.3 : Ajout d'agent de réticulation ou d'agent compatibilisant

Afin d'améliorer les liens entre la cellulose et la matrice, il est possible de substituer une partie des groupements hydroxyles de la cellulose par des molécules appelées agent de réticulation. Ces agents sont le plus souvent composés de deux extrémités réactives et permettent de créer un pont entre les deux polymères. Plus la chaîne centrale de l'agent est longue, plus celle-ci va limiter les encombrements stériques provenant notamment des polymères et limitant leur réactivité. La Figure 2-13 représente différentes molécules, avec des longueurs de chaîne variables, utilisées comme agent de réticulation.

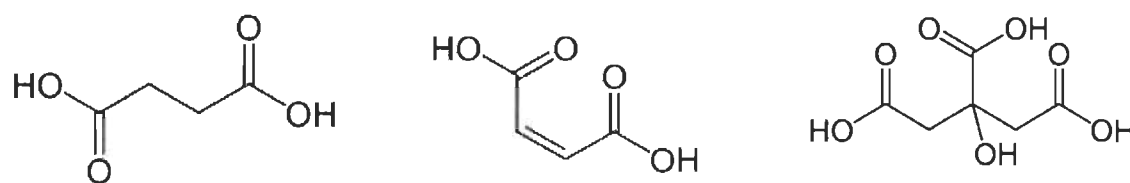


Figure 2-13: Agents de réticulation pouvant être utilisés : acide succinique, acide maléique et acide citrique

Ces agents sont très utilisés dans l'industrie papetière afin de créer des liens entre les différents polymères de cellulose et ainsi améliorer les propriétés mécaniques. Parmi les agents de réticulation, utilisés sur la cellulose seule, peuvent être cités les acides citrique, maléique, et succinique ou encore le triacétate de glycérol [70][71][72]. Les agents de réticulation peuvent présenter également des avantages dans le domaine des composites notamment pour l'amélioration de la dispersion et du lien avec la matrice grâce à la formation de lien covalent ou de liaisons faibles avec la cellulose et/ou la matrice (hydrogène/Van der Waals). Par exemple, Xia et *coll.* ont décrit le greffage d'anhydride maléique et d'aminopropyltriéthoxysilane sur des fibres de lin (Figure 2-14) [73]. Suite à ce greffage, la cellulose modifiée est mélangée à une matrice d'APL à l'aide d'une extrudeuse bi-vis. L'incorporation de la cellulose entraîne l'amélioration de l'élongation à la rupture et de la résistance aux chocs. Il semblerait que le traitement de la cellulose permette une meilleure interaction des fibres à la matrice aboutissant à la formation de liens entre les fibres et cette dernière au travers des fonctions acides et amines [74].

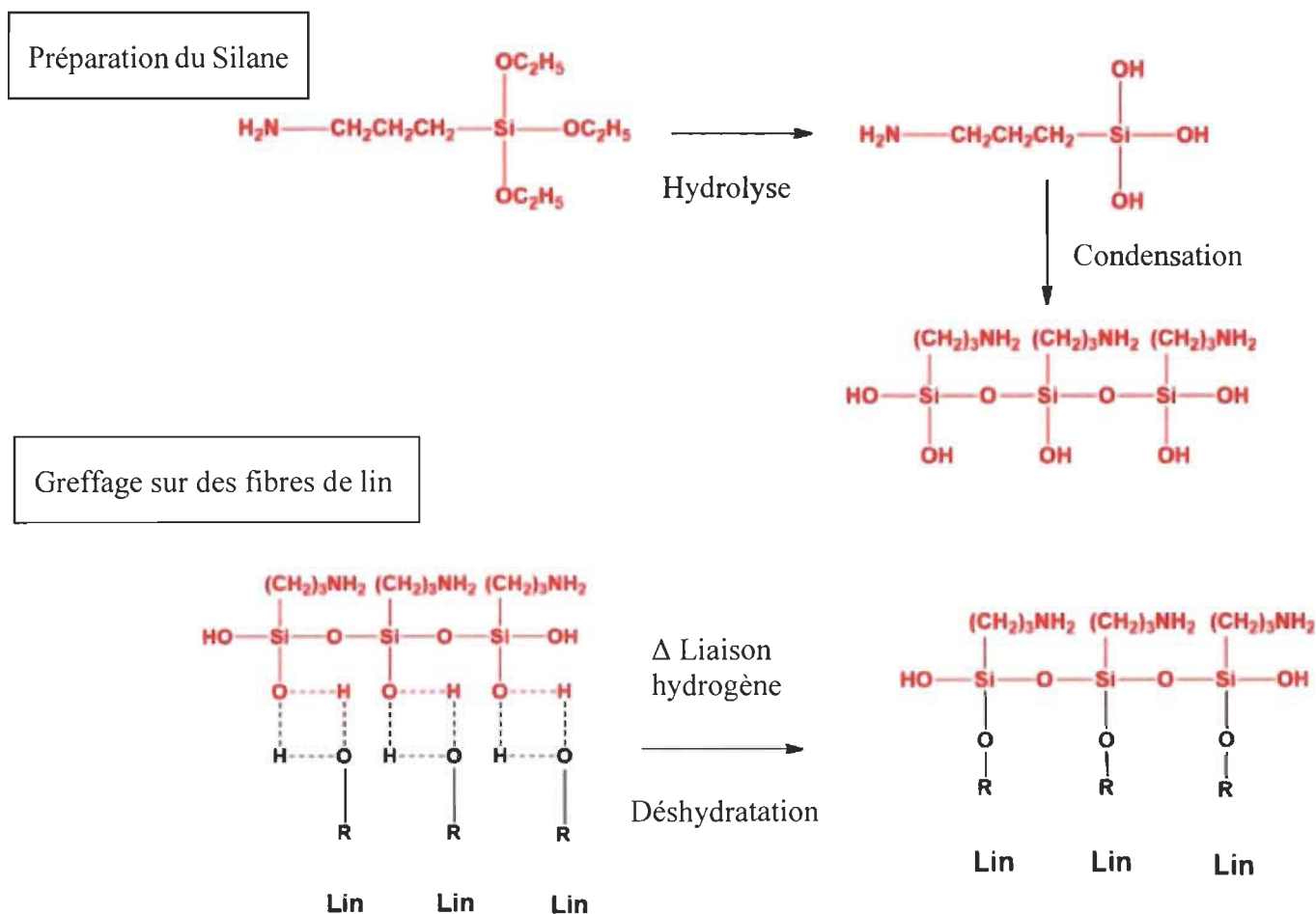


Figure 2-14: Schéma de réaction entre les fibres, les anhydrides et les silanes

D'autres silanes, tels que le  $\gamma$ -(methacryloyloxy)propyl]trimethoxysilane ont également servi d'agent de réticulation et ont donné des résultats comparables avec une amélioration de la dispersion et du lien à la matrice [75]

En se basant sur l'affinité naturelle de la cellulose avec les hémicelluloses, Marais et *coll.* ont utilisé le xyloglucane. Des oligomères d'APL ont été fixés sur cette molécule par polymérisation à partir de lactide puis les molécules de xyloglucane modifiées ont été utilisées comme agent compatibilisant dans le composite grâce à leur affinité naturelle avec la cellulose. (Figure 2-15) Ainsi, ils conduisent à une meilleure dispersion de la cellulose au sein de la matrice d'APL [76].

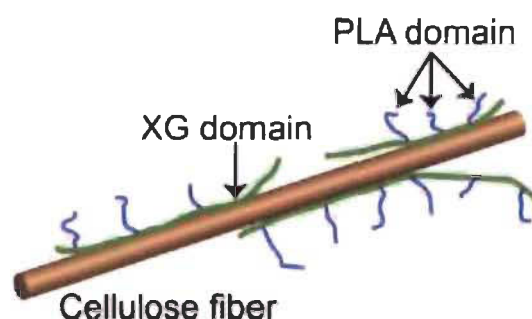


Figure 2-15: Schéma de répartition des xyloglucanes greffés

Les agents de réticulation ont donc une réelle importance dans l'amélioration de la dispersion et de la compatibilité avec la matrice. Grâce à ces améliorations, le renfort peut jouer son rôle en absorbant les efforts lorsque le composite est soumis à des contraintes mécaniques. Il y a un transfert d'effort facilité et ainsi l'amélioration de la résistance du composite final.

Enfin, la dernière possibilité après les agents de réticulations, est le greffage de polymères hydrophobes sur la cellulose. Ces polymères greffés peuvent être par exemple le polyéthylène glycol [77] et la poly-caprolactone [78].

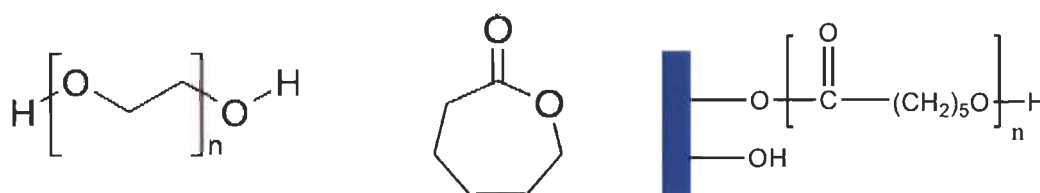


Figure 2-16: Formule du polyéthylène glycol, de la  $\epsilon$ -caprolactone et de la cellulose-polycaprolactone

Ces polymères hydrophobes greffés sur la cellulose s'enchevêtrent et créent des interactions avec l'APL. Ainsi, les composites présentent de meilleures propriétés mécaniques et thermiques notamment la diminution de température vitreuse et de cristallisation du composite d'APL.

Au final, il y a différentes façons d'améliorer la compatibilité entre la cellulose et l'APL. Ce qui est intéressant de noter, c'est qu'il y a des études multiples et sur tous types de substrat : NCC, MCC, fibres naturelles (sisal, paille de blé, érable, lin etc.). La plupart de ces recherches se focalisent sur l'élaboration de composites pouvant être une alternative aux produits pétroliers, par exemple en remplaçant les fibres de verre par la cellulose ou en fabriquant des objets bio-compatibles. Nous voyons ainsi toute l'importance de la cellulose par son effet de renforcement, de biodégradabilité et de bio-compatibilité. Cependant, il est encore difficile de substituer à 100% : du point de vue « application » il existe une gamme très large de produits plastiques pétroliers qu'il est impossible d'avoir actuellement avec des composés naturels ou biodégradables. Mais de plus, du point de vue « économique », le prix du pétrole est encore nettement inférieur à celui des matrices naturelles tel que l'APL. Ainsi, certains travaux substituent seulement une partie des produits pétroliers en réalisant des mélanges de différentes matrices renouvelables ou non. De plus en plus, nous avançons vers des mélanges afin de diminuer l'empreinte carbone des objets fabriqués en utilisant des produits renouvelables, tout en gardant des propriétés intéressantes. Ce projet suit les mêmes volontés en ayant pour but d'incorporer les filaments produits par Kruger dans des matrices renouvelables.

### 2.2.3 Mélanges de différentes matrices

Dans le but d'augmenter les applications de l'APL et de contrer ses points faibles tels que sa fragilité thermique et mécanique il est possible de le mélanger avec d'autres matrices. La plupart des travaux décrit dans la littérature concerne le mélange de l'APL avec les deux polymères pétroliers les plus courants: le polyéthylène (PE) (Figure 2-18) et le polypropylène (PP) (Figure 2-18).

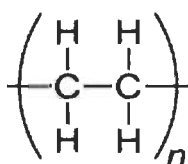
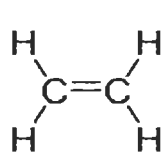


Figure 2-18: Formule de l'éthylène et du polyéthylène

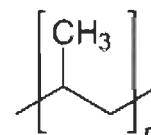
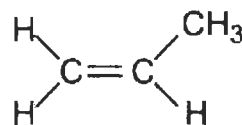


Figure 2-18: Formule du propylène et du polypropylène

De plus, le polyéthylène est le polymère le plus produit sur Terre (140 millions de tonnes par année), il est très utilisé pour ses bonnes propriétés physiques, son inertie chimique, sa faible densité et son faible coût. Cependant, seul il n'est pas biodégradable mais l'incorporation en quantité suffisante de polymères naturels et biodégradables permet d'obtenir un composite final de PE qui est biodégradable. Les polymères naturels présents dans le composite sont dégradés par l'eau et les micro-organismes et le reste des polymères de PE inertes se désintègrent et disparaissent, par exemple après photodégradation : [79] [80]. Le mélange ne rend pas le composite entièrement biodégradable mais limite l'espace pris par les déchets et leur dangerosité pour les animaux et l'environnement : exemple de sac plastique mangé par les tortues à la place des méduses et qui s'étouffe par la suite. Il résulte des fines particules de plastique inertes et moins toxiques pour l'environnement.

Le principal problème rencontré concerne la faible compatibilité entre les matrices ce qui entraîne de mauvaises propriétés mécaniques. Cependant, il est possible d'ajouter des agents compatibilisant permettant d'améliorer l'adhérence des matrices entre elles. Dans la littérature, l'APL est mélangé le plus souvent avec le PE ou le PP à l'aide d'une extrudeuse à double vis ou d'un brabender<sup>3</sup>. Les agents compatibilisant utilisés peuvent être l'acide acrylique, le glycidyl de méthacrylate, le méthyl méthacrylate, l'anhydride maléique, des alcools polyvinyliques et de la lignine etc. (Figure 2-19) [81] [82] [83].

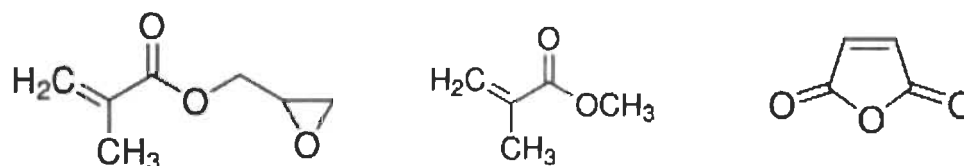


Figure 2-19: Molécule de glycidyl de méthacrylate, de méthyl méthacrylate et d'anhydride maléique

Par exemple, Boubekour et *coll.* ont démontré que la cellulose pouvait, en plus d'être un agent de renforcement, jouer le rôle d'agent compatibilisant dans des composites APL/PE : [84]. L'utilisation de cellulose comme agent de renforcement dans des matrices d'APL/PE ou APL/PP permet d'augmenter le champ d'application de l'APL tout en gardant un produit biofragmentable. Ainsi, il est possible de substituer une plus large partie des produits obtenus à partir du pétrole par des composites de cellulose.

---

<sup>3</sup> Appareil composé de deux rouleaux chauffants permettant de mélanger intimement différents composants (matrice et agent de renforcement)

## 2.3 Conclusion de la partie revue de la littérature

Les composites APL/cellulose possèdent un énorme potentiel pour la substitution des produits pétroliers et synthétiques de par leur gamme de propriétés mécaniques, leur biocompatibilité et leur biodégradabilité. Cependant, la cellulose étant plus hydrophile que l'APL, il est nécessaire de la modifier afin d'obtenir des composites homogènes. En ce qui concerne l'amélioration de la dispersion au sein de la matrice, celle-ci peut être effectuée par greffage de molécules hydrophobes quelconques (PE glycol), d'oligomère d'APL (OAPL) ou par l'ajout d'agent de réticulation tels que des xylane ou acides. La méthode la plus étudiée, est le greffage d'OAPL car elle conduit aux dispersions les plus optimales ainsi qu'à une résistance thermique accrue de la cellulose. La polymérisation peut se faire à partir de deux réactifs. Le premier est le l'AL qui est en solution aqueuse et qui peut réagir directement sur la cellulose. Cependant, il est peu réactif et donc se greffe difficilement sur la cellulose. Le deuxième réactif est le lactide qui est un dimère cyclique d'AL. Il est plus réactif mais nécessite d'être solubilisé dans un solvant et l'apport d'un catalyseur d'ouverture de cycle afin de polymériser et greffer la cellulose. Ces deux méthodes ont des avantages et des inconvénients. Dans l'objectif d'utiliser des composés moins toxiques et plus facile à manipuler, l'AL qui a le plus gros potentiel. Par la suite, il faut savoir que les propriétés des composites sont liées d'une part au composé de départ, à la voie de synthèse de la matrice mais aussi à l'incorporation de cellulose et sa dispersion. La variation de ces paramètres qui permet d'obtenir des matériaux composites avec une plus gamme de propriétés mécaniques que l'APL seul. Cependant, pour des raisons économiques mais aussi pratiques, il est difficile de substituer 100% des produits pétroliers par des composés naturels. Le mélange de matrice semble donc avoir un intérêt croissant aussi bien pour la gamme d'application que pour l'intérêt environnemental et économique.

## **Chapitre 3 - Matériels et méthodes**

### **3.1 Matériels**

#### **3.1.1 Cellulose**

Les filaments de cellulose sont obtenus après traitement mécanique des fibres de pâte de résineux. Chaque fibre est épluchée en 1000 filaments de cellulose, d'une longueur comprise entre 500-1000  $\mu\text{m}$  et une largeur de 80-300 nm. Les filaments de cellulose, de nom commercial FiloCell<sup>MC</sup>, ont été fournis par l'usine pré commerciale Kruger Inc. située à Trois-Rivières (QC, Canada) et ont été utilisés tel que reçus.

#### **3.1.2 Acide polylactique**

L'acide polylactique utilisé a été fourni par Plastiques Lausa International Inc. (QC, Canada), il a une Mw de 181 400 g/mol, une Mn de 94 300 g/mol et présente une densité de 1.2 g/cm<sup>3</sup>. Le Mn définit les caractéristiques du matériau et son domaine d'utilisation à l'état solide et il donne la masse moléculaire majoritaire dans le mélange. Le Mw indique quant à lui la masse moléculaire moyenne de toutes les macromolécules présentes.

#### **3.1.3 Polyéthylène**

Le polyéthylène basse densité a été fourni par Plastiques Lausa International Inc. (QC, Canada). Il possède un débit de fonte de 1.0 g/10 min ainsi qu'une densité de 0.92 g/cm<sup>3</sup>.



### 3.1.4 Produits chimiques

Les produits chimiques utilisés sont les suivants (Tableau IV) :

**Tableau IV : Liste des différents produits chimiques employés**

<b>Solvants/réactifs</b>	<b>Pureté</b>	<b>Origine</b>
<b>Acide lactique en solution (85% dans l'eau)</b>	-	Sigma Aldrich
<b>L-lactide</b>	98%	Alfa Aesar
<b>Sn(Oct)<sub>2</sub></b>	92.5-100%	Sigma Aldrich
<b>Acide citrique</b>	ACS grade	Fisher Chemical
<b>Hydroxyde de sodium</b>	97%	Alfa Aesar
<b>Tétrahydrofurane</b>	-	Fischer Chemical
<b>Acétone</b>	98.8%	Fisher Chemical
<b>Chloroforme</b>	99.9%	Fisher Chemical
<b>Toluène anhydre</b>	99.8%	Sigma Aldrich
<b>Méthanol</b>	-	Fisher Chemical
<b>Acide chlorhydrique</b>	-	Fisher Chemical

## 3.2 Matériels et méthodes d'analyses liées aux modifications chimiques des filaments de cellulose

### 3.2.1 Infrarouge

Les spectres IR sont réalisés sur un appareil Perkin Elmer 1000 sur des échantillons déposés mélangé dans une pastille de KBr contenant 178 mg de KBr et 2mg du produit à analyser (FC). Les nombres d'onde sont exprimés en  $\text{cm}^{-1}$ . Les spectres sont obtenus après 32 numérisations consécutives.

### 3.2.2 FTIR-ATR

Les spectres IR sont réalisés sur un appareil Perkin Elmer Spotlight 400 avec une résolution de  $2 \text{ cm}^{-1}$  sur des échantillons liquides/visqueux (APL). Les nombres d'onde sont exprimés en  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.2.3 Microscopie électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage (MEB) est utilisé pour étudier la morphologie des filaments de cellulose ainsi que la répartition des oligomères d'APL au sein des FC. L'appareillage employé est un HITACHI SU1510 avec une tension de 15,0 keV.

### 3.2.4 Spectrométrie de masse

Les spectres de masse sont réalisés sur un appareil Q-TOF maXis (Bruker) couplé à une chaîne Ultimate 3000 RSLC (Dionex) utilisée en FIA (Flow Injection Analysis = sans colonne) avec pour solvant un mélange ACN/ $\text{H}_2\text{O}$  + 0.1% acide formique 65/35 à 200  $\mu\text{L}/\text{min}$ . Le volume d'injection est de 0,2  $\mu\text{L}$ . Les analyses sont réalisées en mode positif avec la source ESI (Electrospray Ionisation).

Calcul du degré de polymérisation (DP) :

$$DP = \frac{\left[\left(\frac{m}{z}\right) - 1(H) \text{ ou } 22(Na) - 18(H_2O \text{ extrémité})\right]}{72 (\text{motif répétitif})} \quad \text{Éq. 3-1}$$

### 3.2.6 Analyseur de qualité des fibres

La taille ainsi que la population des filaments de cellulose sont mesurées à l'aide d'un Fiber Quality Analyser Lorentzen & Wettre Inc. Cet appareil possède une résolution l'autorisant à décompter les fibres jusqu'à une taille minimale de 0.05 mm et a la capacité de discriminer les fibres. Ainsi, toutes les fibres dont les tailles sont inférieures à 0.2 mm sont considérées comme fines. Grâce à cette valeur, il est possible de différencier les fines et les fibres et de calculer la longueur des fibres en négligeant ou non les fines.

À partir des résultats fournis, la longueur moyenne pondérée est calculée. Cette valeur est généralement employée pour comparer différents échantillons. Les fibres fines possèdent un effet mineur sur le résultat.

$$L_w = \frac{\sum n_I L_I^2}{\sum n_I L_I} \quad \text{Éq. 3-3-2}$$

$I = 1, 2, \dots, N$

$n$  = population de fibres considérée

$L$  = longueur des filaments au sein de la population considérée

### 3.2.7 Angle de contact

Le principe de l'angle de contact est de déposer sur une surface une goutte d'un liquide assez petite pour ainsi négliger les forces de gravité. Suite à son dépôt, la goutte prend la

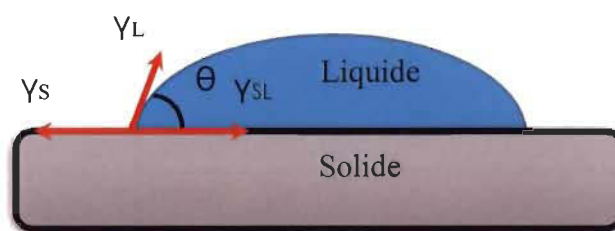


Figure 3-1: Mesure de l'angle de contact

forme d'une calotte sphérique. L'angle au bord de la goutte  $\theta$  (point triple) est appelé angle de contact (Figure 3-1). Il est communément admis que pour un angle de contact inférieur à  $90^\circ$ , le matériau est hydrophile. Plus  $\theta$  est proche de  $0^\circ$ , plus le liquide est étalé sur la surface. À l'inverse, pour un angle de contact supérieur à  $90^\circ$ , la surface étudiée est considérée comme hydrophobe : si le matériau n'a aucune affinité avec l'eau celle-ci reste à la surface sans s'étaler.

L'ensemble des angles de contact présentés dans la partie « résultats et discussion » sont déterminés avec de l'eau. L'angle de contact est mesuré à l'aide d'un FTA4000 Microdrop, spécifique quant à l'étude des surfaces plates et non poreuses. Afin d'avoir des surfaces lisses et homogènes, nous avons réalisé des pastilles avec 200 mg de FC à une pression de 15 tonnes avec des temps de pressage identiques pour pouvoir comparer les échantillons.

### **3.3 Protocoles expérimentaux**

#### **3.3.1 Synthèse d'oligomères d'APL**

##### **3.3.1.1 Polymérisation d'AL par chauffage classique avec ou sans catalyseur**

4.7 ml d'AL en solution aqueuse à 85% (5.8 g, 55.5 mmol) est introduit dans un ballon de 50 ml. Dans le cas où la réaction se fait avec catalyseur, l'acide phosphoreux (1 goutte ; 1  $\mu$ l) est ajouté. Le mélange est placé sous agitation dans un bain d'huile à différentes températures (70 et 120 °C) pendant des temps de réaction variables (16 et 24h). Lorsque le mélange est revenu à température ambiante, le ballon est placé sous vide afin d'éliminer les résidus d'eau et d'AL. L'APL pur est finalement obtenu sous forme d'une poudre blanche par cristallisation à 5 °C ou par précipitation au méthanol. Rendement massique : 90% (4.5 g)

MS (ESI)  $m/z$  :  $[M+H^+]$  = 163.06 ( $n=2$ ), 235.08 ( $n=3$ ) et  $[M+Na^+]$  = 185.04 ( $n=2$ ), 257.06 ( $n=3$ ), 329.08 ( $n=4$ ), 401.10 ( $n=5$ ), 473.13 ( $n=6$ ), 545.15 ( $n=7$ ).

FTIR-ATR ( $cm^{-1}$ ) : 2989.9 ( $\nu_{CH_3}$ ) ; 1720.3 ( $\nu_{C=O}$  ester) ; 1118.5 ( $\nu_{C-O}$  ester)

##### **3.3.1.2 Polymérisation d'AL par activation micro-onde**

12 ml d'AL en solution aqueuse à 85% (15 g, 141.5 mmol) est introduit dans un ballon de 50 ml avec un agitateur magnétique. Le mélange est placé dans un micro-onde (Milestone, Ethos 1600 Microsynth). La température est mesurée à l'aide d'un thermomètre à fibre optique (ATC-FO) /Ethos. La durée, la puissance et la température peuvent être ajustées par ordinateur au moyen d'un logiciel de contrôle. Le mélange est activé 1 min à 500 Watt, 1 min à 700 W, 2x1 min à 700 W, 6x1 min à 800 W et sa température maximale ne dépasse pas 195 °C. Lorsque le mélange est revenu à température ambiante, le ballon est placé sous vide afin d'éliminer les résidus d'eau et d'AL. L'APL pur est finalement obtenu sous

forme d'une poudre blanche par cristallisation à 5 °C ou par précipitation au méthanol.

Rendement massique : 98% (15.6 g)

MS (ESI)  $m/z$  :  $[M+H^+] = 163.06$  ( $n=2$ ),  $235.08$  ( $n=3$ ) et  $[M+Na^+] = 185.04$  ( $n=2$ ),  $257.06$  ( $n=3$ ),  $329.08$  ( $n=4$ ),  $401.10$  ( $n=5$ ),  $473.13$  ( $n=6$ ),  $545.15$  ( $n=7$ ),  $617.17$  ( $n=8$ ),  $689.19$  ( $n=9$ ),  $905.25$  ( $n=12$ ).

FTIR-ATR ( $cm^{-1}$ ) :  $2991.8$  ( $\nu_{CH_3}$ ) ;  $1721.2$  ( $\nu_{C=O}$  ester) ;  $1117.9$  ( $\nu_{C-O}$  ester)

### 3.3.1.3 Polymérisation d'AL par catalyse enzymatique

213 mg de lipase sur support (1.06 U de lipase de *Candida antarctica* sur support présentant 5.00 U/g) et 2 ml d'acide *L*-lactique (2.5 g, 24 mmol) sont placés dans un ballon de 25 ml. Le mélange est laissé à 70 °C sous légère agitation pendant 5 jours. Par la suite, le liquide visqueux est récupéré à l'aide d'une pipette afin de le séparer des enzymes sur support. Enfin, le liquide est mis à chauffer sous vide pour éliminer toutes traces d'eau (AL en milieu aqueux) et ainsi être analysé. Rendement massique : 99% (2.11 g)

MS (ESI)  $m/z$  :  $[M+H^+] = 163.06$  ( $n=2$ ),  $235.08$  ( $n=3$ ) et  $[M+Na^+] = 257.06$  ( $n=3$ ),  $329.08$  ( $n=4$ ),  $401.10$  ( $n=5$ ),  $473.13$  ( $n=6$ ),  $545.15$  ( $n=7$ ).

FTIR-ATR ( $cm^{-1}$ ) :  $2988.9$  ( $\nu_{CH_3}$ ) ;  $1723.3$  ( $\nu_{C=O}$  ester) ;  $1119.7$  ( $\nu_{C-O}$  ester)

### 3.3.1.4 Polymérisation d'AL sous vide

5 ml d'AL en solution aqueuse à 85% (6.24 g, 59 mmol) est versé dans une coupelle d'aluminium. Par la suite cette dernière est placée dans un four à vide (Isotemp Vacuum oven, Fisher Scientific, Model 282A) à une température (80 ou 130 °C), une pression comprise entre 0.025 et 60 mmHg pendant une durée déterminée (8 et 24h). Le liquide visqueux ou le solide est récupéré ou précipité dans un volume de méthanol puis filtré. Rendement massique : 72 % (3.6 g)

MS (ESI)  $m/z$  : 100 °C, 24 h :  $[M+H^+] = 163.06$  ( $n=2$ ),  $235.08$  ( $n=3$ ),  $307.10$  ( $n=4$ ),  $379.12$  ( $n=5$ ), ... ( $n=6,7,8,9...,17$ ),  $1314$  ( $n=18$ )

MS (ESI)  $m/z$  : 130°C, 8 h :  $[M+H^+] = 163.06$  ( $n=2$ ),  $235.08$  ( $n=3$ ),  $307.10$  ( $n=4$ ),  $379.12$  ( $n=5$ ), ... ( $n=6,7,8,9...,21$ ),  $1602$  ( $n=22$ ) et  $[M+Na^+] = 257.06$  ( $n=3$ ),  $329.08$  ( $n=4$ ),

FTIR-ATR ( $cm^{-1}$ ) :  $2988.9$  ( $\nu_{CH_3}$ ) ;  $1723.3$  ( $\nu_{C=O}$  ester) ;  $1119.7$  ( $\nu_{C-O}$  ester)

### 3.3.1.5 Polymérisation du *L*-lactide par chauffage classique en présence d'un catalyseur

15 ml de toluène anhydre et 3 g de *L*-lactide (20.8 mmol) sont mélangés dans un bicol de 25 ml puis placés sous agitation et sous atmosphère inerte (azote) dans un bain d'huile à différentes températures (80 et 120 °C) pendant 30 minutes. Une fois le lactide solubilisé, 100 µl de Sn(Oct)<sub>2</sub> (0.31 mmol ; 1.5 mol%) sont incorporés à l'aide d'une seringue. La réaction est poursuivie pendant 24 heures. Le mélange passe alors de translucide à blanc laiteux. Afin de solubiliser les sels d'étain formés et stopper la réaction, un ajout de 10 ml d'eau et quelques gouttes de HCl (0.1 M) sont ajoutés dans le milieu. Par la suite, la partie aqueuse contenant les sels d'étain est éliminée par décantation. La phase organique étant trop visqueuse pour être prélevée de l'ampoule à décanter, un ajout de 10 ml de THF est nécessaire afin de la solubiliser légèrement. Enfin, le produit est obtenu par évaporation sous vide du THF sous forme d'un liquide blanc très visqueux. Rendement massique : 67% (2 g)

MS (ESI)  $m/z$  :  $[M+H^+]$  = 235.08 ( $n=3$ ), 307.10 ( $n=4$ ), 379.12 ( $n=5$ ), ... ( $n=6,7,8,9,\dots,21$ ), 1602 ( $n=22$ ) et  $[M+Na^+]$  = 257.06 ( $n=3$ ), 329.08 ( $n=4$ ), 401.10 ( $n=5$ ), 473.13 ( $n=6,7,8,9$ )  
 FTIR-ATR ( $cm^{-1}$ ) : 1293.1 ( $\nu_{C-O}$  acide) ; 1210.1 ( $\nu_{C-O}$  acide) ; 1118.3 ( $\nu_{C-O}$  ester) ; 2996.9 ( $\nu_{CH_3}$ )

### 3.3.1.6 Polymérisation du *L*-lactide par activation micro-ondes en présence d'un catalyseur

3 g de *L*-lactide (20.8 mmol) et 15 ml de toluène anhydre sont placés dans un bicol de 25 ml. Le milieu réactionnel est chauffé à 80 °C, sous atmosphère inerte, et sous agitation pendant 30 minutes. Puis, 100 µl de Sn(Oct)<sub>2</sub> (0.31 mmol ; 1.5 mol%) et 2 ml de DMSO sont ajoutés. Le mélange est activé par micro-onde à 10 reprises (le programme active le milieu 2x1 minutes avec une puissance de 200 Watts et une température de 80 °C, l'activation 2x1 minutes au lieu de 2 minutes permet de garder une température aux alentours de 80 °C). Par la suite, 10 ml d'eau et quelques gouttes de HCl (0.1 M) sont ajoutés dans le milieu. Ensuite, la partie aqueuse contenant les sels d'étain est éliminée par décantation. La phase organique étant trop visqueuse, un ajout de 10 ml de THF est nécessaire pour la rendre plus liquide et ainsi l'extraire de l'ampoule à décanter. Enfin, le

produit est obtenu sous forme d'un liquide visqueux blanc. Rendement massique : 93% (2.8 g)

MS (ESI)  $m/z$  :  $[M+H^+]$  = 235.08 ( $n=3$ ), 307.10 ( $n=4$ ) et  $[M+Na^+]$  = 329.08 ( $n=4$ ), 401.10 ( $n=5$ ), 473.13 ( $n=6$ ) ... ( $n= 7,8,9...17$ ), 1265.36 ( $n=17$ )

FTIR-ATR ( $cm^{-1}$ ) : 1753.3 ( $\nu_{C=O}$ ); 2996.6 ( $\nu_{CH_3}$ )

### 3.3.2 Modifications des FC

#### 3.3.2.1 Greffage d'oligomères sur les FC en présence d'acide citrique

Les FC (1 g, 6.1 mmol) sont imprégnés par une solution d'acide citrique et d'acétone à 10% dans un sachet plastique. Par la suite, la cellulose est malaxée puis 0.52 g d'APL (7 mmol) préalablement synthétisé sont ajoutés. Le sachet est scellé et placé dans un bain marie à différentes températures (de 60 à 100 °C) pendant une durée variant de 1 à 3 jours. La cellulose est ensuite transférée dans un bécher afin de réaliser 2 lavages. Quatre solvants de lavages différents ont été testés : l'acétone, le THF, l'éthanol et le chloroforme pour ainsi voir l'apport de chacun. Par la suite les FC sont séchés à 65°C puis pesés afin d'évaluer le DS de la cellulose. Rendement massique : 0% (1 g), impossibilité de calculer un DS par gain de masse.

FTIR-ATR ( $cm^{-1}$ ) : 1738.3 ( $\nu_{C=O}$ )

#### 3.3.2.2 Greffage et polymérisation de l'APL sur la cellulose à partir du *L*-lactide, par chauffage classique en présence d'un catalyseur

3 g de *L*-lactide (20.8 mmol), 250 mg de FC (1.5 mmol) et 30 ml de toluène anhydre sont mis à réagir dans un bicol de 50 ml. Le mélange est placé sous agitation, sous atmosphère inerte dans un bain d'huile à 80°C. Après 30 minutes, 100  $\mu$ l de catalyseur  $Sn(Oct)_2$  (0.31 mmol ; 1.5 mol%) sont ajoutés puis la réaction se poursuit 24 heures. Après cette période, 3 gouttes de HCl (0,1 M) sont ajoutées pour stopper la réaction. Par la suite, la cellulose est précipitée dans 50 ml de méthanol froid, puis filtrée et lavée deux fois dans 30 ml de chloroforme durant 15 minutes. Ce lavage se fait sous agitation magnétique. La cellulose est ensuite séchée une nuit à l'étuve à 60 °C. Masse récupérée 3 g ; impossibilité de calculer un DS par gain de masse.

FTIR-ATR ( $cm^{-1}$ ) : 1742.3 ( $\nu_{C=O}$ )

### 3.3.2.3 Greffage et polymérisation de l'APL sur la cellulose à partir du *L*-lactide par activation micro-onde

3 g de *L*-lactide (20.8 mmol), 250 mg de FC (1.5 mmol) et 15 ml de toluène anhydre sont placés dans un bicol de 25 ml. Le mélange est placé à 80 °C sous agitation, et atmosphère inerte pendant 30 minutes. Par la suite 1 ml de DMSO et 100 µl de catalyseur Sn(Oct)<sub>2</sub> (0.31 mmol ; 1.5 mol%) sont ajoutés. Le mélange est activé par micro-onde à 10 reprises (le programme était réglé sur des activations de 2x1 minutes à une puissance de 200 Watts et une température de 80 °C, l'activation est menée 1 minute puis reprend directement 1 minute, cela permet de maintenir une température stable à 80 °C). L'activation est menée 1 minutes puis reprend directement 1 minutes, cela permet de maintenir une température stable à 80 °C. Après cette période, 3 gouttes de HCl (0.1 M) sont ajoutées pour stopper la réaction. Par la suite, la cellulose est précipitée dans 50 ml de méthanol froid, puis filtrée et lavée deux fois dans 30 ml de chloroforme durant 15 minutes. Suite au lavage, la cellulose est séchée une nuit à l'étuve à 60 °C. Masse récupérée 3 g ; impossibilité de calculer un DS par gain de masse.

FTIR-ATR (cm<sup>-1</sup>) : 1741.5 (ν<sub>C=O</sub>)

### 3.3.2.5 Greffage et polymérisation sur la cellulose à partir de l'AL dans un four à vide

Les FC (1, 5 ou 20 g) sont imprégnés respectivement par 3.8 ml, 38 ml ou 152 ml d'acide lactique (à 85%) dans une coupelle d'aluminium afin de garder un rapport 1/15 (AL/anhydroglucose). Le mélange est malaxé afin de bien imprégner les FC et placé dans un four à vide (pression entre 0.25 et 7.5 mmHg) en faisant varier la température entre 80 et 130 °C et la durée entre 8 et 24h. Par la suite, la cellulose subit 1 ou 2 lavages au chloroforme avec des volumes et des périodes variables. Une fois filtrés, les FC sont séchés une nuit à 65°C et pesés. Gains de masse obtenus : entre 10 et 50% massique pour 1 g de FC; entre 10 et 60% massique pour 5 g de FC; entre 40 et 150% massique pour 20 g de FC. Le gain de masse varie selon le lavage employé.

Le produit est analysé par IR (cm<sup>-1</sup>) : 1732,1 (ν<sub>C=O</sub>)



### 3.4 Matériels et méthodes d'analyses liées aux composites

#### 3.4.1 Propriétés mécaniques

Avant d'effectuer les mesures, tous les spécimens sont conditionnés pendant 24 h à 23 °C et 50 % d'humidité relative. Les tests mécaniques sont effectués sur un testeur Instron (modèle 4201; Norwood, Massachusetts, USA). Les spécimens sont préalablement mesurés à leur centre à l'aide d'un micromètre, ils possèdent une largeur approximative de 0.28-0.30 cm et une épaisseur de l'ordre de 0.32-0.34 cm. Un minimum de cinq échantillons est testé pour chaque série. Les études mécaniques se sont concentrées sur le module de Young et la contrainte à la traction.

#### 3.4.2 Densité

Les éprouvettes sont découpées de façon rectangulaire, de manière à obtenir des pavés présentant une taille comparable. La densité des composites a été déterminée par le rapport entre la masse des échantillons et leurs volumes respectifs.

#### 3.4.3 Absorption d'eau

Le protocole permettant de déterminer l'absorption d'eau s'est inspiré de la norme ISO 62:2008. Les composites sont découpés de façon à obtenir des pavés présentant en moyenne les dimensions suivantes : 21 x 9.5 mm x 2.9 mm. Ces échantillons sont ensuite immergés dans de l'eau distillée pour être sortis à des temps déterminés de 20, 48, 72, 96 heures et 2 semaines. Ils sont essuyés avec du papier filtre et séchés à l'aide de papier absorbant. Les échantillons sont finalement pesés avec une balance de précision possédant une résolution de 0.1 mg. L'absorption d'eau a été calculée de la manière suivante (Eq. 3-3-3)

$$\text{Absorption d'eau(\%)} = [(m - m_{\text{initiale}})/m_{\text{initiale}}] \times 100 \quad \text{Éq. 3-3-3}$$

### 3.5 Élaboration des composites

Les composites ont été élaborés en deux étapes :

La première consiste à mélanger les différents matériaux à l'aide de deux rouleaux chauffant Thermotron C.W Brabender (modèle T-303 ; South Hackensack, New Jersey, É.-U.). Dans un premier temps, la matrice (PE/APL) est mise à fondre sur les rouleaux chauffant entre 170 et 190 °C selon la matrice employée. Une fois la matrice complètement fondue, les filaments de cellulose sont ajoutés et mélangés à 50 tr/min pendant 7 min. Par la suite, le composite est retiré pour être repositionné perpendiculairement aux rouleaux afin d'avoir un mélange optimal des FC. Au bout de 3 min, le composite est de nouveau repositionné. Ce procédé est recommencé quatre fois. Les composites ainsi rendus homogènes sont alors retirés des rouleaux pour être coupés en lanières selon la taille du moule. La deuxième étape consiste à réaliser des éprouvettes de taille normée afin de pouvoir par la suite réaliser des tests mécaniques comparables. Les spécimens ont été moulés dans des plaques (ASTM D638-type V pour traction) sous 15 MPa de pression pendant 10 mn entre 200 et 250 °C selon le mélange réalisé. La presse est ensuite refroidie par circulation d'eau froide jusqu'à 90 °C. Les composites sont alors démoulés. Il est possible de pulvériser les plaques avec un agent de démoulage avant de réaliser les composites afin de faciliter le démoulage et de ne pas casser les éprouvettes.

## **Chapitre 4 - Résultats**

Les principaux objectifs consistent à améliorer la compatibilité et le lien des FC avec la matrice d'APL afin qu'ils puissent apporter leur plein potentiel de renforcement. Dans la bibliographie, nous trouvons beaucoup de travaux se basant sur le greffage de molécules hydrophobes sur la cellulose. En se basant sur ces approches, nous avons décidé d'améliorer la compatibilité de la cellulose en lui greffant des oligomères d'APL de deux manières différentes. La première consiste à synthétiser des oligomères puis à les greffer directement ou en ajoutant des agents de réticulation. La deuxième a pour but de synthétiser in situ d'oligomères sur la cellulose. Ainsi, ce chapitre se divise en trois parties. La première concerne la polymérisation d'oligomères d'APL à partir de différents réactifs, en suivant différentes voies de synthèse. La deuxième aborde les modifications de la cellulose soit par greffage soit par polymérisation in situ. La troisième concerne l'élaboration de différents composites, leurs caractérisations ainsi que de l'étude de différentes matrices.

### **4.1 Synthèse d'oligomère d'APL**

Dans un premier temps, la polymérisation d'oligomère d'APL a été étudiée. Le but était de réaliser des polymérisations en suivant les deux méthodes décrites préalablement dans ce mémoire (voir chapitre 2) tout en essayant de trouver un procédé assez simple pour pouvoir être réalisé de manière industrielle et peu onéreuse. Ainsi, différents protocoles ont été testés dans le but d'évaluer la faisabilité de ces derniers et d'identifier les poids moléculaires obtenus. Pour ceux qui ont semblé être plus intéressants, différents paramètres tels que la durée et la température ont été analysés afin de comparer les différents produits et d'obtenir une gamme de différents DP. En effet, afin de pouvoir évaluer l'apport des oligomères comme agent compatibilisant dans le composite, il est intéressant d'avoir différentes tailles de polymères à comparer.

### 4.1.1 Polymérisation à partir d'AL

L'objectif de l'étude de la polymérisation d'oligomère d'acide polylactique (OAPL) seul consiste à mettre au point des méthodes de synthèse efficace, qui puisse par la suite être utilisée pour greffer des OAPL sur la cellulose en utilisant une réaction de polymérisation *in-situ*. L'APL étant un polymère d'AL, nous avons trouvé intéressant de débiter les recherches par l'étude de la réaction de polymérisation en utilisant ce précurseur naturel. L'avantage de l'utilisation de la voie par condensation directe à partir de l'AL est que cette dernière ne nécessite pas l'ajout de solvant car l'AL est présent sous forme liquide. Hiltunen et coll. [85] ont analysé la synthèse d'APL à partir d'AL avec ou sans catalyseur. Ils ont obtenu par polymérisation sans catalyse des DP de l'ordre de 40 en chauffant à 180 °C. Étant donné que nous voulons des DP de l'ordre de 10 à 20 unités, des conditions plus douces ont été utilisées. La polymérisation a donc été menée suivant différentes méthodes : sous chauffage classique (70 °C), sous vide (100 et 130 °C), par activation aux micro-ondes, et par catalyse enzymatique.

Suite à ces réactions de polymérisation, les oligomères obtenus ont été analysé dans un premier temps par analyse FTIR-ATR (Figure 4-1). L'ensemble des produits présente des spectres FTIR-ATR semblables.

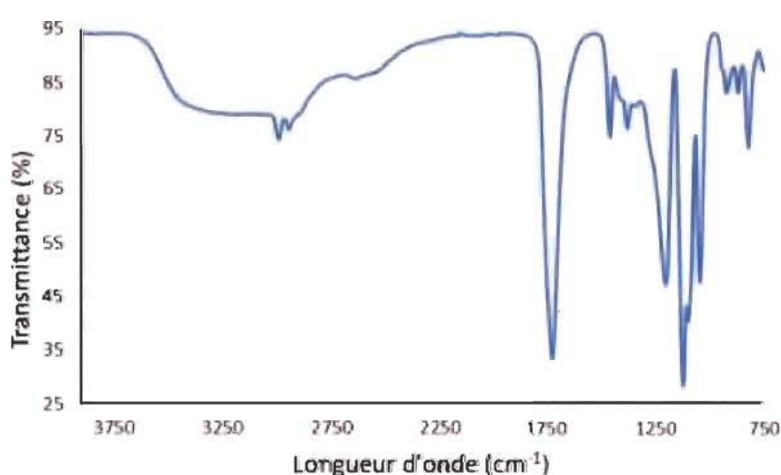


Figure 4-1 : Spectre FTIR du produit obtenu à partir d'AL par chauffage classique

Le produit utilisé étant l'AL, la seule variation entre le réactif et le produit est l'apparition d'une fonction ester lors de la polymérisation. Le spectre ci-dessus présente ces bandes caractéristiques esters à  $1720\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C=O ester}}$ ) et à  $1120\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C-O ester}}$ ). Ces bandes démontrent bien la présence de polymères ou d'oligomères d'APL. Par la suite, une analyse de masse a été effectuée afin de confirmer la polymérisation.

La spectrométrie de masse (SM) permet de fragmenter des molécules et ainsi déterminer leur structure. Dans le cas de polymère, elle permet d'observer sa « dépolymérisation » par fragmentation monomère par monomère. Par la suite, grâce aux rapport  $m/z$  des pics de fragmentation, il est possible de calculer le DP en suivant l'équation décrite dans la partie *Matériels et méthodes*. La Figure 4-2 présente un exemple de spectre de masse obtenu à partir du produit réalisé à partir d'AL par chauffage classique. Afin de pouvoir être détectés, les fragments sont chargés par des cations  $\text{Na}^+$  ou  $\text{H}^+$ .

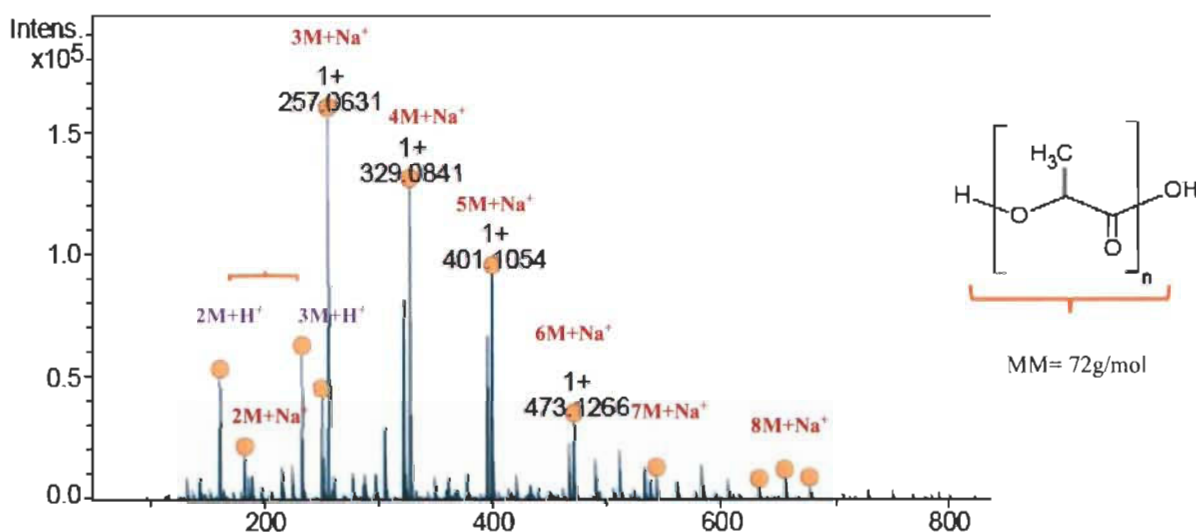


Figure 4-2: Spectre SM du produit obtenu à partir d'AL par chauffage classique

Les pics  $\text{MH}^+$  observés représentent des rapports  $m/z$  de 163.02 et 235.08 équivalent à des DP de 2 et 3. En ce qui concerne les pics  $\text{MNa}^+$ , l'analyse révèle la présence de nombreux oligomères avec des DP compris entre 2 et 8. Le produit majoritaire a un DP de 3 ( $m/z = 257.06$ ) et l'oligomère le plus long a un DP de 8 ( $m/z = 617.02$ ). La spectrométrie de masse nous confirme donc que la polymérisation s'est réalisée et qu'elle mène à un mélange d'oligomères.

Les résultats obtenus pour les différentes conditions testées par spectrométrie de masse sont présentés dans le Tableau V.

**Tableau V: Degrés de polymérisation des produits de polymérisation d'AL**

<b>Méthode</b>	<b>DP majoritaire</b>	<b>DP maximal</b>
Chauffage classique (70 °C, 24 h)	3	7
Activation micro-onde (195 °C, 10 min)	5	12
Catalyse enzymatique (70 °C, 5 jours)	5	9
Four à vide (100°C, 24 h)	6	18
Four à vide (130 °C, 8 h)	7	22

Toutes les méthodes de polymérisation utilisées ont abouti à la formation d'oligomères. Le plus faible DP est obtenu après chauffage classique à 70 °C. Cette réaction s'effectue en milieu clos ce qui entraîne l'accumulation d'eau, et donc un équilibre plus rapide et la formation d'oligomère plus petit. Il se pourrait également que la température ne soit pas assez élevée pour favoriser la réaction de polymérisation. En effet, la réaction activée par micro-onde engendre des DP majoritaires plus élevés alors qu'elle se déroule également en milieu clos. Il semblerait donc que les éléments limitant soient la température et l'activation de la réaction. Enfin, il est intéressant de noter que la polymérisation par catalyse enzymatique entraîne la formation d'oligomères d'environ 5 unités. Ceci est un résultat encourageant quant à la recherche de conditions de réactions moins drastiques et plus soucieuses de l'environnement mais ces réactions sont encore compliquées à mettre en place à grande échelle.

Finalement, les réactions de polymérisation effectuées dans le four à vide ont conduit aux DP les plus élevés. Ceci s'explique par une évaporation de l'eau constante au cours de la réaction ainsi que par une température de réaction suffisamment élevée pour favoriser la polymérisation. Dans l'objectif d'effectuer une polymérisation « verte », sans solvant et sans catalyseur, cette dernière approche a été étudiée plus en détail.

Différentes températures, comprises entre 80 et 130 °C, et temps de polymérisation, entre 8 et 24 heures, ont été testés. Il en a résulté une gamme de produits allant de liquides très visqueux à des solides. Certains échantillons ont été analysés par SM afin de déterminer les poids moléculaires des oligomères obtenus. Les deux méthodes retenues sont les réactions de polymérisations à 130 °C pendant 8 heures ainsi que celle à 100 °C pendant 24 heures. Elles seront utilisées par la suite lors des réactions de polymérisation effectuées *in-situ* sur la cellulose

Le Tableau VI présente une comparaison des différents tests réalisés dans le four à vide.

**Tableau VI : Comparaison des DP obtenus après réaction de polymérisation d'AL dans le four à vide sous différentes conditions**

Température (°C)	Durée (heure)	Quantité de matière (mmol)	DP majoritaire	DP maximal
130	8	44.8	7	22
130	8	194.3	6	18
100	24	44.8	6	18

Il semblerait qu'il n'y ait pas d'augmentation du DP en présence de plus de groupements terminaux voir même des résultats inverse à savoir, une polymérisation qui semble atteindre un équilibre plus tôt. D'après le spectre de masse, l'échantillon à 194 mmol présente une gamme moins large de DP mais est beaucoup plus concentré en oligomère de 3 à 8 unités. Au contraire, l'échantillon à 44.8 mmol est moins concentré mais présente une plus large gamme. L'une des explications possibles est que l'eau présente en plus grande quantité dans l'échantillon de 194 mmol limite la réaction de polymérisation malgré l'application du vide. L'autre explication pourrait être que la forte concentration en groupements fonctionnels favorise la formation en nombre d'oligomères mais pas en taille.



En ce qui concerne l'échantillon à 100°C, les oligomères obtenus sont de tailles semblables à ceux obtenu par polymérisation à 130 °C avec 194 mmol et donc proche de ceux avec 44.8 mmol. Ce résultat démontre qu'il est possible de garder un DP majoritaire de l'ordre de 6 tout en en modifiant les conditions de réaction.

Il semble donc que cette méthode soit tout à fait intéressante car elle est simple à mettre en place et demande peu d'énergie. Le seul point négatif concerne l'évaporation de l'AL observé lors de la réaction. En effet, la température d'évaporation de l'AL est de l'ordre de 122 °C à une pression de 120 mmHg. Dans notre cas, la pression est à 30 mmHg et nous chauffons à des températures supérieures à 100 °C ce qui entraîne des pertes d'eau mais également d'AL. Cependant, il faut savoir qu'il est possible de mettre un piège à vide à la sortie du four afin de récupérer l'AL évaporé et donc de pouvoir le réutiliser.

#### **4.1.2 Polymérisation à partir du L-lactide en présence d'un catalyseur**

L'AL est connu comme étant moins réactif que le lactide. En sachant que par la suite l'objectif est de réaliser des polymérisations directement sur la cellulose, la méthode à partir du lactide a également été étudiée. Industriellement, les polymères d'APL sont généralement obtenus par réaction d'ouverture de cycle du lactide en présence d'un catalyseur car ce procédé est plus efficace et permet de mieux gérer les différentes caractéristiques du produit (DP et rapport L/D).

Les réactions de polymérisation ont été menées d'après les conditions décrites dans la littérature en dissolvant le lactide et le catalyseur  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  dans du toluène anhydre et en travaillant sous atmosphère inerte soit avec un chauffage classique à 80 °C pendant 24h [58] soit par activation micro-onde pendant 10 minutes. A la suite de la réaction, le produit a été analysé par spectroscopie FTIR-ATR et SM.



En ce qui concerne les analyses FTIR, les différences remarquables par ce type d'analyse sont les fonctions hydroxyles présentent en bout de chaines de l'APL et non présentent sur le lactide.

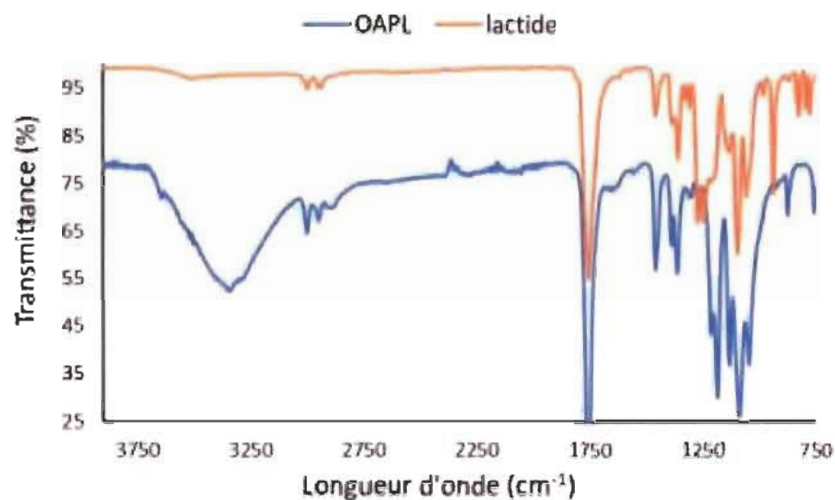


Figure 4-3: Spectre FTIR du produit obtenu par polymérisation du L-lactide par chauffage classique

Tableau VII: Comparaison des bandes d'absorption du produit avec celle du réactif : L-lactide

$\lambda$	( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensité	$\lambda$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) APL	Intensité	Interprétation/effet
<b>Lactide</b>					
2996.6		Moyenne	2996.9	Moyenne	Bathochrome
			3300	Moyenne	$\nu_{\text{O-H}}$ Alcool
			1324.8	Moyenne	$\delta$ liaison O-H alcool secondaire
			1293.1	Moyenne	$\nu_{\text{C-O}}$ Acide carboxylique
1241.4		Forte			$\nu_{\text{C=O}}$ Anhydride d'acide cyclique
			1210.1	Forte	$\nu_{\text{C-O}}$ Acide carboxylique

Afin de visualiser s'il y a eu réaction ou non, une comparaison (Tableau VII) a été effectuée entre le spectre du lactide commercial et celui du produit obtenu (Figure 4-3). Plusieurs différences tels que l'apparition de fonctions alcool secondaire et d'acides carboxyliques sont à noter ce qui peut faire penser qu'il y a eu réaction de polymérisation.

Pour la SM, les résultats sont présentés dans le Tableau VIII

**Tableau VIII: Pics des SM des oligomères obtenus à partir du lactide**

<b>Méthode</b>	<b>DP majoritaire</b>	<b>DP Maximal</b>
Chauffage classique (80 °C, 39 h)	6	21
Activation micro- onde (80 °C, 10 min)	4	17

Les deux réactions de polymérisation décrites dans le Tableau VIII sont menées sur les mêmes quantités de réactifs, dans les mêmes ballons, avec les mêmes quantités de réactifs. Les seuls changements effectués concernent la méthode (chauffage classique ou micro-ondes) et la présence ou non de DMSO (présent dans le cas de la réaction effectuée par activation micro-onde). La polymérisation par chauffage classique à 80°C aboutit à un DP maximum de 21 et un DP majoritaire de 6 après 24 heures de réaction. Au contraire, l'activation par micro-onde dure seulement 10 minutes et conduit à des oligomères majoritaires de DP 4 et un DP maximal de 17 unités. La réaction par activation micro-onde engendre donc des OAPL en moyenne plus petit mais cette réaction est beaucoup plus courte que celle par chauffage classique. En étudiant différents paramètres d'activation : puissance, nombres d'activations, il serait possible de faire varier les DP de façon à pouvoir concurrencer la méthode classique. Cependant, cette méthode est encore très peu réalisée sur des plus grosses quantités de réactif.

Les résultats indiquent que les réactions de polymérisation effectuées à partir du lactide mènent à des DP supérieurs à ceux obtenus à partir de l'AL pour les mêmes méthodes (chauffage classique et micro-ondes). Cependant, la polymérisation dans le four à vide mène à des résultats comparables (Tableau IX).

**Tableau IX : Tableau comparatif des pics obtenus par SM des réactions de polymérisation effectuées à partir du lactide et à partir de l'AL (dans le four à vide)**

Méthode	Température (°C)	Durée	DP majoritaire	DP Maximal
<b>L-lactide</b>				
Chauffage classique	80	39 h	6	21
Activation micro-onde	80	10 min	4	17
<b>AL</b>				
Four à vide	100	24h	6	18
Four à vide	130	8h	7	22

A partir de l'AL, il est possible d'obtenir des OAPL de taille et de répartition comparable sans trop augmenter la température et en diminuant le temps de réaction en comparaison au chauffage classique. De plus, l'utilisation du lactide engendre deux problématiques : la première est l'utilisation du  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ , elle oblige à travailler sous atmosphère inerte et en milieu strictement anhydre ce qui complique la mise en place des réactions. La deuxième est l'utilisation d'un solvant ici le toluène et engendre toutes les conséquences qui s'en suivent : séparation des différents produits et traitements de rejets. Ainsi, dans l'optique de réaliser des polymérisations d'OAPL répondant aux normes du développement durable, la méthode utilisant un four à vide à partir d'AL semble être une réelle alternative à prendre en compte. De plus, pour la polymérisation *in situ*, la méthode dans le four à vide est beaucoup plus facile à mettre en place.

En conclusion de cette première partie sur la polymérisation d'oligomères d'APL, des oligomères ont bien été obtenus avec différents poids moléculaires à partir de deux réactifs en suivant différents procédés. La méthode retenue comme celle ayant le plus fort potentiel est la polymérisation dans le four à vide à partir d'AL.

La suite des travaux a eu pour but de modifier la cellulose donc en effectuant des greffages d'OAPL sur cette dernière.

## **4.2 Modifications de la cellulose**

Le caractère hydrophile de la cellulose et hydrophobe de l'APL entraîne une mauvaise compatibilité entre le renfort et la matrice. Il est nécessaire de modifier la cellulose afin d'augmenter sa hydrophobicité et d'améliorer son adhésion avec la matrice d'APL. Pour cela, des oligomères d'APL ont été greffés à la cellulose. Ce greffage est réalisable de deux manières différentes, soit la polymérisation d'OAPL puis leur greffage, soit le greffage de monomère et la polymérisation *in situ*.

### **4.2.1 Greffage d'OAPL sur la cellulose**

A notre connaissance, lors de l'initiation de ce projet, aucune publication ne traitait du greffage d'OAPL sur la cellulose. La plupart des travaux mettent en place la deuxième méthode : la polymérisation *in situ*. En se basant sur des méthodes décrivant la fonctionnalisation de la cellulose par des acides gras, nous avons testé le greffage d'oligomères d'APL sur les FC avec ou sans agent de réticulation. Le greffage de deux polymères peut être compliqué à mettre en place à cause de l'encombrement stérique présent autour des différents polymères. Ceci peut être contré par un agent de réticulation, celui-ci peut également créer un pont entre les deux polymères et ainsi favoriser un lien entre eux. L'acide citrique (AC) qui est un agent de réticulation présente 3 fonctions acides carboxyliques, ce qui permet d'augmenter la probabilité de greffage sur les hydroxyles de la cellulose et de l'APL tout en créant un pont entre les deux polymères.

Les OAPL utilisés sont ceux obtenus par polymérisation dans le four à vide à 130 °C pendant 8 heures comme présenté dans le Tableau V. Ce greffage a été réalisé soit directement; soit via l'ajout de l'AC. Il est possible de réaliser un premier greffage par l'AC puis d'ajouter les OAPL ou bien de mettre tous les réactifs ensemble et réaliser une réaction « one pot » (Figure 4-4).

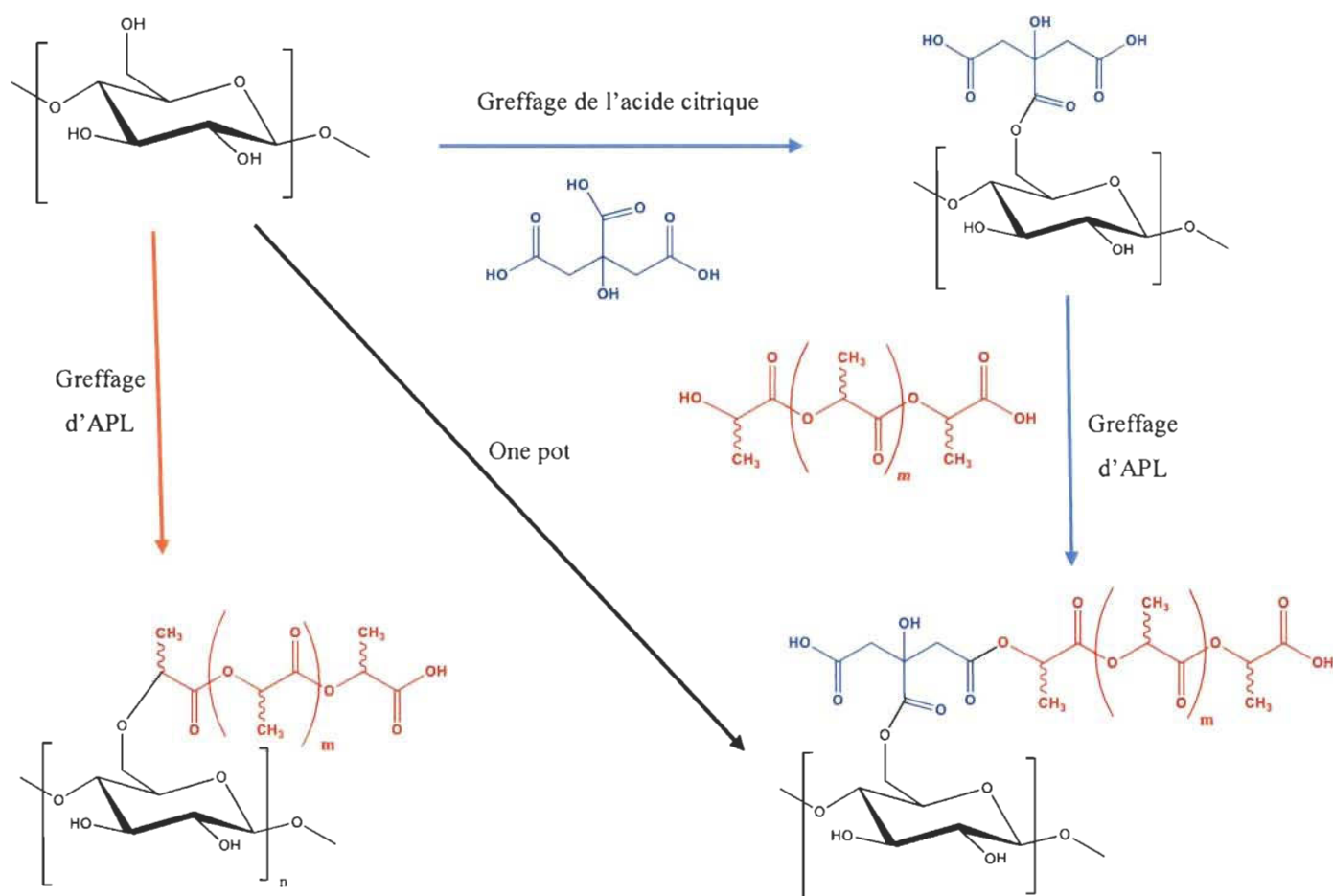


Figure 4-4: Schéma des différents greffages d'APL sur la cellulose

Différentes conditions ont été testées (chauffage avec et sans catalyseur, imprégnation et chauffage au bain-marie et chauffage dans un four à vide). Toutes les réactions n'ont pas apporté de gain de masse significatif mais ont présenté l'apparition d'une bande de faible intensité à 1740 cm<sup>-1</sup> caractéristique d'un groupement carbonyle d'ester ou d'acide comme présenté à la Figure 4-5. Cependant, lorsque des lavages plus poussés sont réalisés, cette même bande disparaît. Par conséquent, il n'y a pas de greffage de la cellulose.

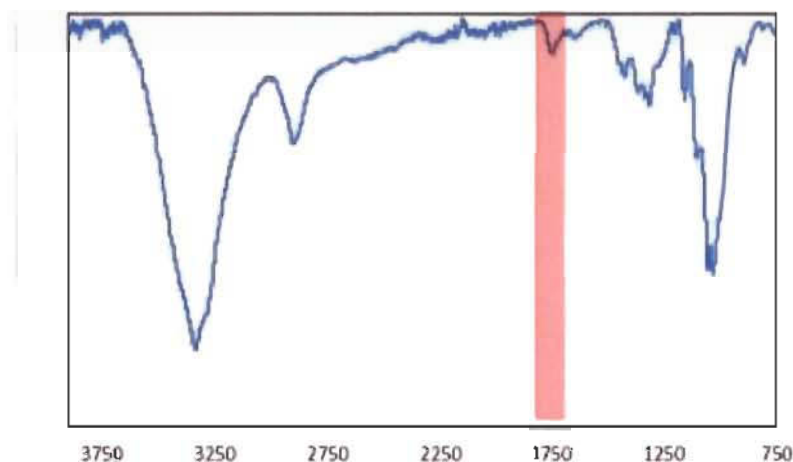


Figure 4-5 : Spectre FTIR-ATR de FC imprégné dans un bain marie 20 heures

L'absence de modification de la cellulose s'explique par le fait que la réaction d'estérification est lente et équilibrée, elle n'est donc pas favorisée. De plus, les OAPL et l'AC sont en solution et les FC sont solides, la réaction se fait en milieu hétérogène ce qui complique encore plus sa mise en place. Cette méthode a donc été abandonnée au profit d'une deuxième consistant à greffer seulement un monomère puis à effectuer la polymérisation d'OAPL *in situ*.

## 4.2.2 Polymérisation *in situ* d'OAPL sur la cellulose

### 4.2.2.1 Polymérisation *in situ* à partir du lactide

Il y a dans la littérature de nombreuses publications dont le but était de synthétiser l'APL *in situ* sur la cellulose après greffage d'un monomère pour ainsi limiter le nombre d'étapes. La synthèse d'APL la plus efficace passe par l'utilisation du lactide, plus réactif que l'AL (voir chapitre 2). Le lactide est ouvert en présence d'un catalyseur, fixé sur la cellulose puis la polymérisation d'une chaîne d'APL a été réalisée à partir de ce dernier. En effet, il a été décrit par Goffin et *coll.* qu'il était possible de fixer des lactides sur la cellulose puis de les polymériser [57]. Nous avons choisi de suivre les mêmes conditions de réaction décrit par Goffin.

La réaction a été menée à 80°C pendant 24 heures dans du toluène anhydre en présence du catalyseur  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  à partir de FC préalablement séchés au four afin d'éliminer toutes traces d'eau résiduelles. L'APL et le lactide étant tous deux solubles dans le chloroforme, un lavage avec ce dernier permet ensuite d'éliminer les chaînes d'APL non greffées et le lactide n'ayant pas réagi. D'autres conditions, telles que l'utilisation des micro-ondes ont été testées. Cependant, toutes ces réactions ont mené à de faibles gains de masse.

Dans un premier temps, les produits obtenus ont été analysés par spectroscopie FTIR. Les deux méthodes de synthèse aboutissent à des spectres semblables (Figure 4-6).

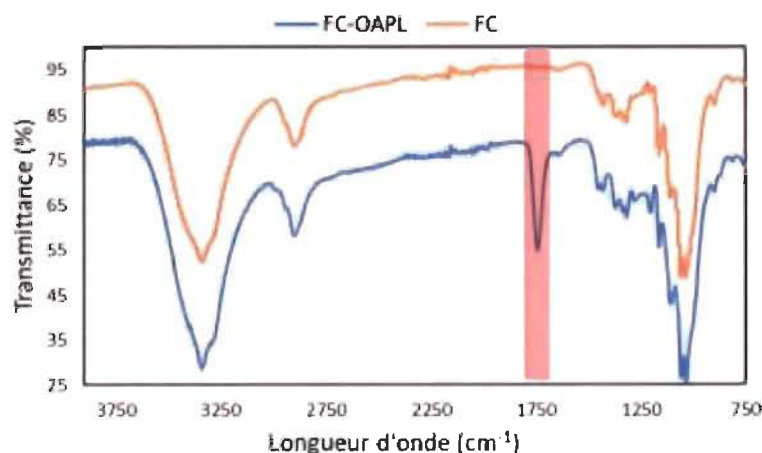


Figure 4-6: spectre FTIR des FC de départ et des FC modifiés



L'apparition d'une bande caractéristique d'une fonction carbonyle ( $C=O$ ) d'un ester ou d'un acide à  $1742.3\text{ cm}^{-1}$ . Ceci semble indiquer qu'au minimum deux oligomères ont été greffés sur la cellulose. En effet, l'ouverture et le greffage d'une molécule de lactide, qui est un dimère d'AL, entraîne forcément le greffage de deux unités d'AL sur la cellulose. Ainsi, chaque greffage de lactide sur la cellulose engendre la formation de chaîne de DP 2 et chaque ajout d'un lactide à une chaîne déjà formée engendre une hausse de 2 du DP. De plus, afin de confirmer la formation d'APL lors de la réaction, le filtrat résultant des lavages au chloroforme a été recueilli et concentré au maximum. L'ajout de méthanol entraîne la précipitation d'un solide blanc (Figure 4-7) caractéristique d'APL, indiquant sa formation lors de la réaction.



**Figure 4-7: Précipitation de l'APL synthétisé dans du méthanol**

Enfin dans un troisième temps, il a fallu confirmer le greffage des OAPL et donc la présence d'un lien covalent entre l'APL et les FC. En effet, des APL non greffés présentent également des fonctions carbonyles provenant des groupements d'acides carboxyliques et d'esters. La bande observée par spectroscopie FTIR pourrait donc correspondre à ces fonctions sans pour autant que les APL soient greffés ou à la fonction ester de l'APL greffé. Pour trancher, nous avons réalisé un test en présence de soude permettant de vérifier ces deux possibilités [86].



Le processus qui se met en place est le suivant (Figure 4-8) :



Figure 4-8: Réaction de la soude avec les fonctions acides ou esters

Pour cela, la cellulose est placée en présence de soude sous agitation pendant 5 minutes. En effet, dans un temps de réaction si court, seule la réaction de déprotonation de l'acide par la soude se réalise. Awada et *coll.* ont démontré qu'à la suite de cette réaction, s'il y a maintien de la bande à  $1740\text{ cm}^{-1}$ , le groupement carbonyle est présent au sein d'un ester. Au contraire, s'il s'agit d'un carbonyle d'acide carboxylique, il y a déplacement de la bande causée par la déprotonation de ce même acide et la présence de l'ion carboxylate. [86] Dans le cas où les OAPL ne sont pas greffés, il peut également y avoir une perte de la bande dû au lessivage des OAPL restant au sein des FC. Suite à la réaction, le spectre obtenu est le suivant (Figure 4-9):

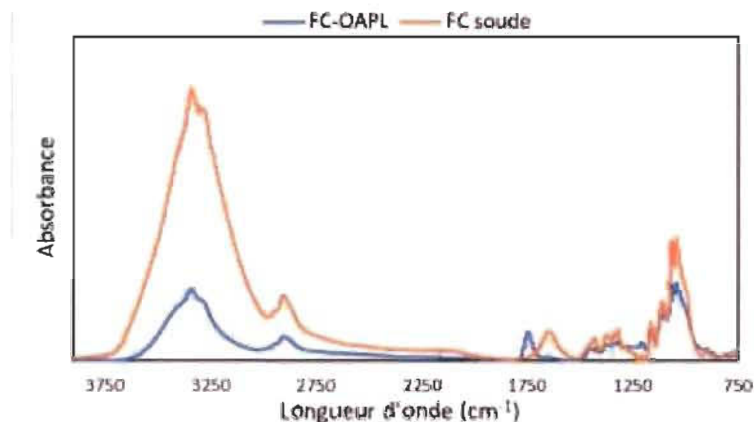


Figure 4-9: Comparaison des spectres FTIR-ATR des FC modifiés et des FC modifiés suite au traitement à la soude

La perte de la bande caractéristique du carbonyle à  $1742\text{ cm}^{-1}$  est visible sur le spectre et donc démontre qu'il n'y a pas eu de greffage d'oligomère sur la cellulose. Il semblerait que la bande visible avant le test à la soude soit due à la présence d'OAPL encore présent au sein des FC après les lavages. Suite à l'agitation de 150 mg de FC modifiés dans 10 ml de soude, les OAPL encore présents, ont été éliminés avec la soude par filtration.

Au final, la synthèse d'oligomères d'APL a pu être effectuée en utilisant la méthode d'ouverture de cycle du lactide. Cependant, ces derniers se sont formés mais ne se sont pas fixés sur les FC. La réaction entre les lactides ou les oligomères et les FC n'est pas favorisée étant donné qu'elle se déroule en milieu hétérogène. Le lactide réagit donc préférentiellement avec d'autres lactides par ouverture de cycle et ne se fixe pas sur la cellulose.

Ce qu'il est intéressant de noter c'est que l'ouverture du cycle n'est possible qu'en présence d'un hydroxyle (Figure 2-9). En effet, l'initiation de l'ouverture de cycle se fait en présence d'un hydroxyle qui par la suite réalise une attaque nucléophile puis des réarrangements pour réaliser la formation d'une liaison ester. Normalement, il n'y a aucun hydroxyle au sein du mélange de la réaction autre que sur la cellulose. S'il y a eu polymérisation, les polymères devraient être greffés sur les FC. Dans le cas contraire, il doit y avoir des hydroxyles dans le milieu.

La Figure 4-10 présente le spectre FTIR-ATR du lactide commercial utilisé :

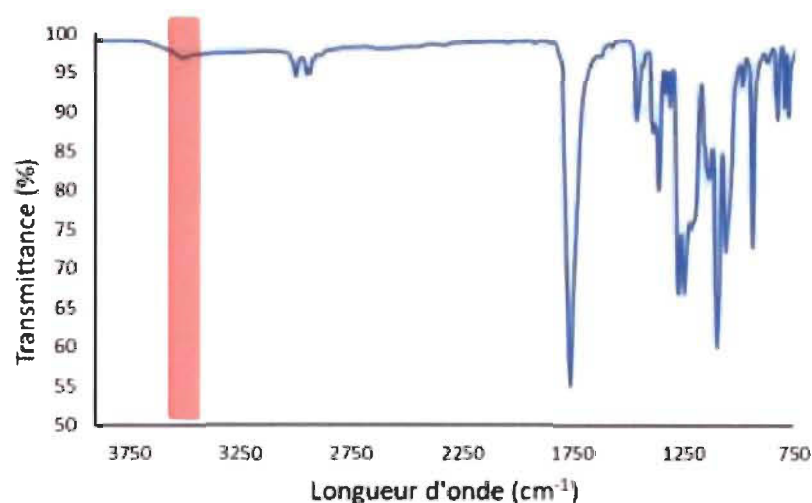


Figure 4-10: Spectre FTIR-ATR du lactide commercial

Ce spectre présente une bande à  $3550\text{ cm}^{-1}$  qui est caractéristique d'hydroxyles non liés. Ainsi, il y a la présence de reste d'AL ou de prépolymères au sein du lactide commercial. Ces derniers permettent l'initiation de la polymérisation sans que la cellulose n'intervienne ce qui explique le fait qu'elle ne soit pas greffée.

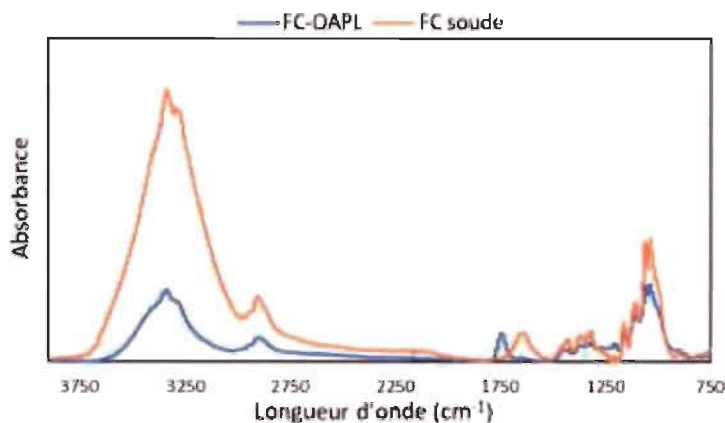
Si nous comparons ces travaux à ceux réalisés dans la littérature, *Ye et coll.* ont réalisé cette polymérisation par ouverture de cycle sur des fibres de sisal sous vide [87]. La seule variation entre leur protocole et celui réalisé dans ce projet, est la présence d'un vide qui peut avoir pour avantage d'éliminer l'eau au fur et à mesure que la réaction se déroule. En effet, la présence d'eau a deux conséquences, d'une part l'arrêt de la réaction d'estérification une fois l'équilibre atteint, d'autre part la désactivation du catalyseur d'étain par sa réaction avec les doublets d'électron non liant de l'eau. Il se pourrait donc que le greffage ne se réalise pas à cause de la présence d'eau dans le milieu ou le fait que l'atmosphère / l'un des réactifs ne soit pas totalement anhydre.

Le travail avec le lactide étant complexe à mettre en œuvre, la suite des travaux a porté sur l'utilisation de l'AL car il est plus facile à utiliser, ne nécessite aucun solvant ni catalyseur.

#### **4.2.2.2 Polymérisation *in situ* à partir d'AL**

Dans la partie synthèse d'APL, la polymérisation dans le four à vide a mené à l'obtention d'OAPL avec des DP équivalents à ceux obtenus à partir du lactide qui est cité comme étant plus réactif. Les mêmes conditions expérimentales ont été utilisées tout en ajoutant la cellulose. En se basant sur les travaux de Hua et coll. un rapport anhydroglucose/AL de 1/14 a été choisi [67]. La réaction étant en milieu hétérogène, afin d'augmenter les chances de fixation d'AL sur la cellulose, il est nécessaire de mettre l'AL en excès.

Les polymérisations dans le four à vide ont donc été menées à 100 °C pendant 24 heures et à 130 °C pendant 8 heures. Les deux réactions ont conduit à des spectres FTIR semblables. Par la suite, comme dans le cas du lactide, nous avons réalisé un test à la soude afin de confirmer ou non la formation d'une liaison covalente. Les résultats obtenus sont les suivants (Figure 4-11).



**Figure 4-11: Comparaison des spectres FTIR-ATR des FC modifiés et des FC modifiés suite au traitement à la soude**

Contrairement à ce qui est décrit dans la littérature, la formation d'OAPL s'effectue (Figure 4-12), mais absence de greffage sur les FC [67]. Ces résultats peuvent être expliqués de deux manières. Tout d'abord, comme précédemment dans le cas du lactide, la réaction se fait en milieu hétérogène. A l'inverse, dans la littérature, la réaction se faisant sur des NCC en milieu homogène. Ensuite, la deuxième explication peut être la présence d'AL en trop grand excès. En effet, dans la littérature, un rapport de 1 fonction -COOH pour 10 fonctions -OH est également utilisé [68]. En voulant favoriser la réaction en milieu hétérogène, l'AL a été introduit en excès (14 vs 1) conduisant à des réactions entre les différents monomères d'AL à la place de la réaction avec la cellulose.



**Figure 4-12: Précipitation de l'APL synthétisé dans du méthanol**

Aussi bien à partir de l'AL qu'à partir du lactide, le greffage de la cellulose ne se réalise pas. Cependant, les FC semblent être imprégnés d'OAPL. Il se pourrait que cette imprégnation suffise à améliorer leur dispersion dans une matrice d'APL. De plus, sachant qu'il s'agit d'une imprégnation, il est possible de faire varier la quantité d'OAPL au sein des FC. Plus les lavages sont nombreux et effectués avec une grande quantité de solvant, moins il y aura d'OAPL restant et donc plus bas sera le gain de masse. Au contraire, pour des gains de masse élevés le lavage sera moins fort. Pour cela, nous nous sommes intéressés à l'imprégnation des FC par des OAPL et à son impact sur la dispersion des FC au sein de la matrice.

Les FC ont été analysés par MEB (Figure 4-13) afin d'observer la dispersion des oligomères au sein des FC.

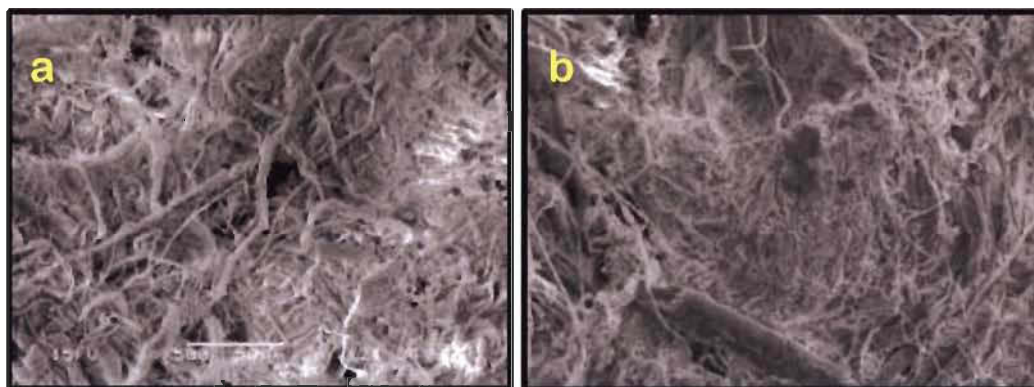


Figure 4-13 : Image obtenus par MEB; a : FC (x500); b : FC imprégnés (x500)

Les images obtenues par MEB des FC de départ (a) et des FC après imprégnation de l'AL et polymérisation dans le four à vide à 130 °C pendant 8 heures (b) sont présentés ci-dessus. Alors que les FC de départ sont aérés, les FC imprégnés présentent beaucoup moins d'espaces. D'après ces images, il semble que les OAPL se répartissent dans les espaces présents entre les FC tout en les enrobant en partie. Ainsi, la dispersion des FC au sein d'une matrice d'APL de fort DP pourrait être facilitée.

De manière macroscopique les FC modifiés ne présentent pas de différences marquantes, ils restent cotonneux et présente la même morphologie que les FC non modifiés. D'après des travaux de notre équipe de recherche, cette forme favorise la dispersion des FC. (Figure 4-14).

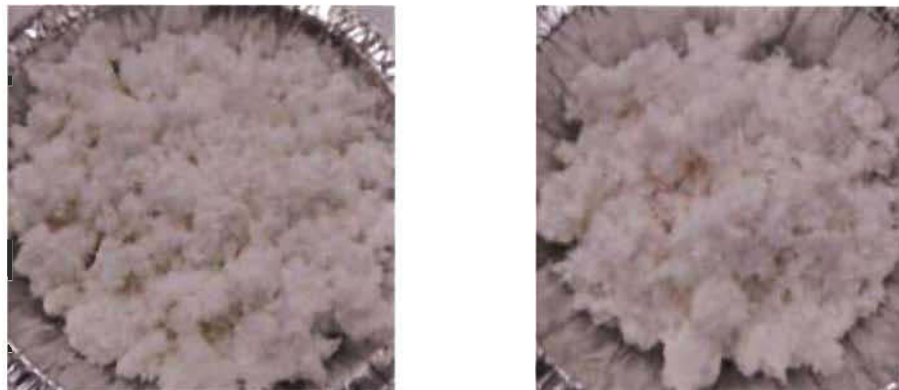


Figure 4-14: Photographies de FC non modifiés (à gauche) et modifiés (à droite)

Dans l'optique de vérifier si la réaction a altéré les FC, une analyse de qualité de fibres (FQA) a été effectuée. Pour cela, les FC ont été dispersés dans de l'eau à l'aide d'un agitateur mécanique puis analysés. Le indique les longueurs pondérées (Cf. matériels & méthodes) des différents FC.

Tableau X indique les longueurs pondérées (Cf. matériels & méthodes) des différents FC.

Tableau X : Longueur des fibres des FC modifiés ou non

	FC <sup>[a]</sup>	FCm (130 °C) <sup>[b]</sup>	FCm (100 °C) <sup>[c]</sup>
<b>Longueur Lw (mm)</b>	0.888	0.573	0.937

[a] FC de départ non modifiés. [b] FC modifiés dans le four à vide à 130 °C. [c] FC modifiés dans le four à vide à 100 °C.

Le tableau indique la taille moyenne des fibres analysées. La première chose à remarquer est la différence de longueur entre les FC et FCm (100 °C). En effet, les FC modifiés à 100 °C présentent une longueur supérieure. Ceci peut s'expliquer par le fait que la cellulose ne s'est pas dispersée correctement dans l'eau et qu'il reste des amas qui sont mal lu par le détecteur de l'appareil entraînant des longueurs légèrement supérieures. Suite au traitement et à la présence d'OAPL au sein des FC celle-ci se dispersent moins bien



que les non modifiés. Ce résultat est probablement dû à l'augmentation de l'hydrophobicité. Le traitement à 100 °C ne semble donc pas altérer les FC du point de vue de la longueur des fibres. Au contraire, le traitement à 130 °C entraîne une large diminution de la longueur des fibres indiquant une altération de la cellulose à cette température. Un deuxième test a été réalisé sur des FC modifiés ayant subi un lavage par agitation magnétique et d'autres par agitation mécanique. Ces derniers présentent une longueur de l'ordre de 0.937 mm, plus élevée que ceux lavés sous agitation magnétique pour lesquels une longueur de 0.892 mm est observée. Il y a une légère différence entre les deux qui peut être expliquée par le fait que les pales de l'agitateur mécanique peuvent casser légèrement la cellulose mais la différence reste négligeable. Ainsi, les FC ne présentent plus le rapport longueur sur épaisseur démarquant nettement les filaments de Kruger du reste des produits cellulodiques. Cependant, ils gardent une taille intéressante, dans la suite des travaux, il sera intéressant de comparer ceux modifiés à 100 °C et ceux à 130 °C.

Par la suite, une analyse d'angle de contact a été réalisée afin d'évaluer le caractère hydrophobe des FC modifiés. L'angle de contact est une analyse de surface qui permet de mieux appréhender le caractère hydrophile/hydrophobe d'un matériau non poreux. Cette analyse consiste à déposer une goutte d'un liquide (eau dans notre cas) et de mesurer l'angle formé entre la goutte et la surface du solide. Plus l'angle va être élevé plus le matériau va être dit hydrophobe. Au contraire, plus l'angle va être petit, plus la goutte va s'étaler sur la surface du solide et plus le matériau va être hydrophile (Figure 4-15).

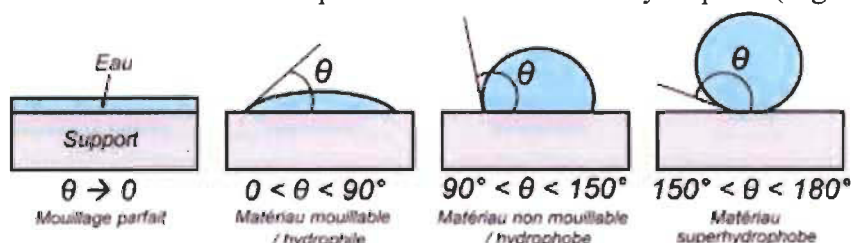


Figure 4-15: Description des différents angles de contact et matériaux

Les résultats obtenus sont les suivants (Figure 4-16).

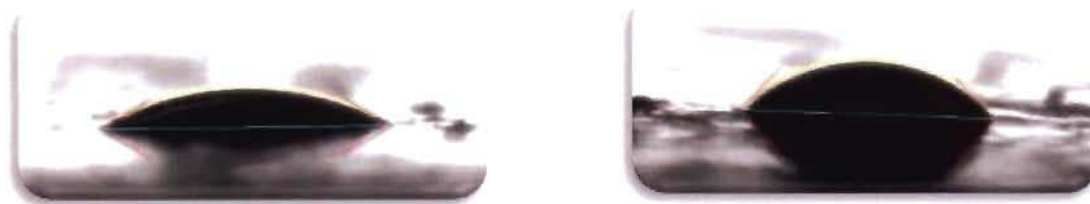


Figure 4-16 : Angle de contact de FC non modifiés à gauche et modifiés à droite

Les angles de contact mesurés sont de  $29.9^\circ$  pour les FC de départ et de  $45.8^\circ$  pour les FC modifiés dans le four à vide. Cette augmentation suite à l'imprégnation des FC avec les OAPL démontre un caractère plus hydrophobe de ces derniers. Cette légère augmentation devrait suffire à améliorer la compatibilité lors de l'incorporation des FC dans la matrice d'APL et ainsi entraîner une meilleure dispersion des FC. De plus, lorsque l'angle de contact a été mesuré, le temps d'absorption de la goutte d'eau a été relevé. Dans le cas des FC non modifiés, seulement 9 secondes ont suffi pour que l'eau pénètre complètement dans la pastille de FC. Dans le cas des FC imprégnés, la goutte a été absorbée en 15 secondes. Ainsi, suite à l'imprégnation de la cellulose, il y a une augmentation de la durée d'absorption de l'eau. Ce résultat est tout à fait intéressant car le principal frein de l'utilisation de la cellulose dans des composites est le fait qu'elle absorbe l'eau. Si nous arrivons à limiter cette absorption, ceci serait bénéfique pour le composite ainsi que les applications de ce dernier.

Au final, l'imprégnation des FC avec des OAPL a permis d'augmenter le caractère hydrophobe des fibres. Ces derniers devraient donc avoir une meilleure compatibilité avec la matrice. Par la suite, les FC ont donc été intégrés dans des composites.

### **4.3 Élaboration de composites**

Trois composites différents ont été étudiés :

- APL/FC afin d'observer l'impact des FC comme agent de renforcement dans une matrice d'APL et d'appréhender les effets de la modification de la cellulose.
- PE/FC afin de vérifier si les modifications réalisées sur les FC permettent d'améliorer la dispersion des FC dans une matrice de PE mais aussi de diminuer l'absorption d'eau.
- PE/APL/FC afin d'évaluer le rôle compatibilisant des FC avec deux matrices qui ne se mélangent pas de manière homogène.

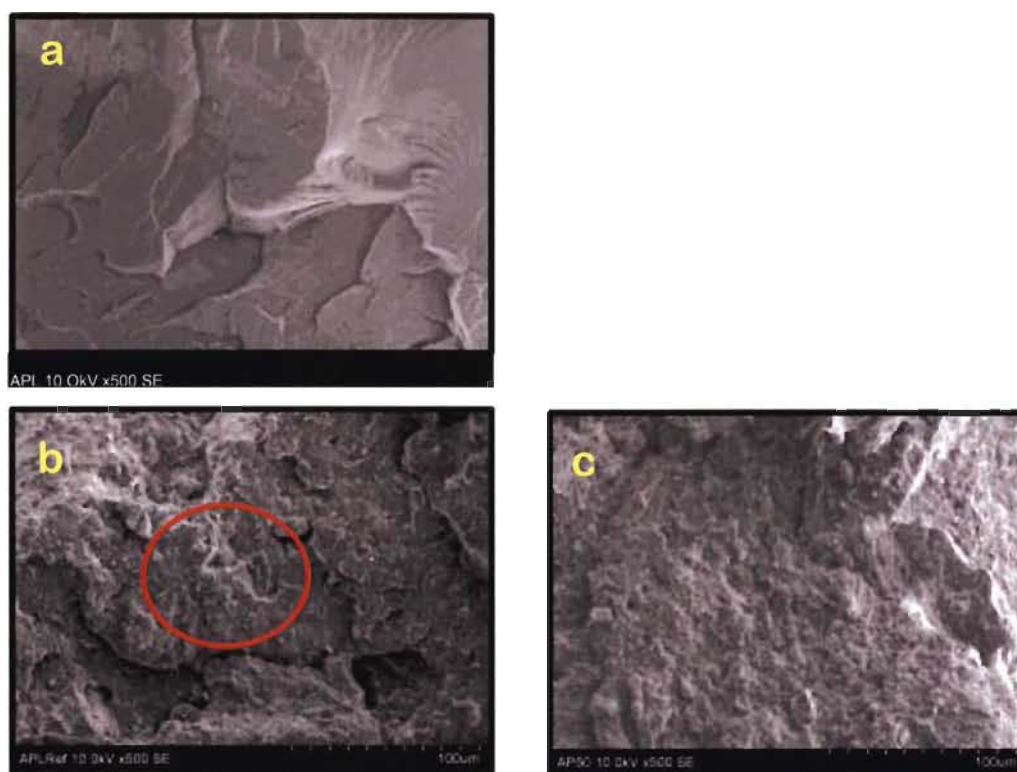


### 4.3.1 Composites d'APL renforcés par des FC

Les différents composites ont été réalisés en incorporant 20% de FC dans des matrices. Ainsi, les composites sont formés afin d'avoir une masse finale de 100 g et donc constitué de 20 g de FC dans 80 g de matrice. Lorsque la cellulose est modifiée, il est nécessaire d'ajuster la masse de matrice pour garder une masse totale de 100 g et de 20% de FC. C'est pourquoi lorsque la cellulose est imprégnée de 10 g d'OAPL, la masse d'APL diminue à 70. Dans les résultats présentés, la plupart des composites contiennent des FC modifiés à 130 °C pendant 8 heures dans le four à vide, seul pour les composites APL-PE-FC une les FC ont été modifiés à 100°C. Une fois les composites élaborés, leurs propriétés mécaniques (traction) et physiques (absorption d'eau et densité) ont été évaluées. Les composites ont également été observés par MEB afin d'évaluer la répartition de la cellulose dans le composite.

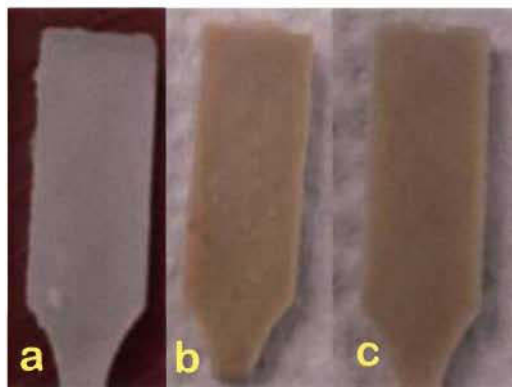
Dans un premier temps, nous nous sommes donc intéressés à l'étude de la répartition des FC et des FC-OAPL au sein de la matrice d'APL. Pour cela, les composites APL/FC ont été introduits dans de l'azote liquide pour ensuite être brisé afin d'observer une zone de cassure nette et non déformée par un test de traction par exemple. La Figure 4-17 montre les images MEB obtenues pour les différents composites.

L'APL seul (a) présente une surface lisse avec une topologie lisse et qui semble cristalline. Suite à l'ajout de FC (b), la surface change complètement d'aspect en tendant plutôt vers un aspect « fibreux » ce qui semble tout à fait logique du fait de l'ajout de FC longs et fins. Le composite avec des FC imprégnés (c) présente une surface plus lisse que celui contenant de la cellulose non modifiée. Ce résultat indique qu'il y a une meilleure adhésion des FC à la matrice et donc un rôle compatibilisant de l'imprégnation. De plus, le composite avec des FC non modifiés montre la présence d'amas de FC contrairement à celui avec les FC imprégnés. Il semble donc que l'imprégnation des FC par des OAPL ait un rôle non négligeable dans l'amélioration de la dispersion des FC dans la matrice et dans leur adhérence.



**Figure 4-17 : Images de MEB des zones de cassures des composites, a : APL; b : APL/FC; c : APL/OAPL/FC (grossissement x250)**

Cette remarque est d'autant plus frappante lorsque nous regardons les composites de manière macroscopique (Figure 4-18). Le composite APL/FC présente des points blancs, ces derniers correspondent à des amas de FC. Au contraire, le composite formé avec des FC imprégnés d'OAPL, ne montre aucun point blanc et donc contient des FC répartis de façon beaucoup plus homogène.



**Figure 4-18: Photographies de composites**  
a : APL; b : APL/FC; c : APL/OAPL/FC

L'imprégnation de la cellulose par les OAPL a eu un apport bénéfique du point de vue de compatibilité et de la dispersion de la cellulose dans l'APL. Il est donc fort probable que les propriétés mécaniques soient améliorées.

Dans un deuxième temps, nous avons mesuré les propriétés mécaniques de ces composites. Le test de traction permet de mesurer le comportement viscoélastique d'un composite grâce à un analyseur rhéomètre solide ou Instron. L'appareil effectue une traction sur le composite et mesure sa résistance pour ainsi convertir les résultats sous forme d'une courbe (Figure 4-19).

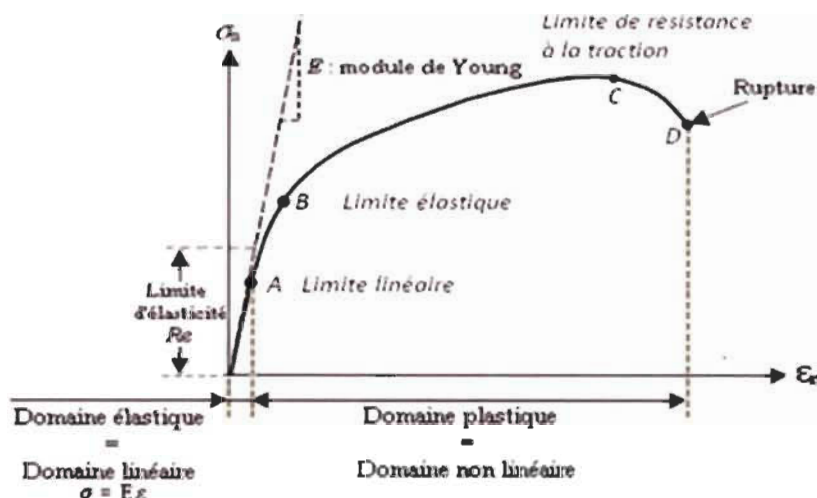


Figure 4-19 : Exemple d'une courbe obtenue après un test mécanique

Cette courbe peut être découpée en 3 zones [88]:

- Zone 1 : la courbe est linéaire ce qui correspond à la déformation élastique. Le matériau s'allonge lorsqu'il subit une force de traction puis reprend sa forme lorsque cette dernière s'arrête. La pente formée par la droite linéaire correspond au module de Young aussi nommé module d'élasticité. Sa valeur est exprimée en unité de pression : Pascal.
- Zone 2 : la courbe n'est plus linéaire : c'est la zone de déformation plastique. Cette zone est caractérisée par un maximum qui correspond à une déformation irréversible du matériau.
- Zone 3 : Passer la zone critique de déformation, une contraction du matériau se produit sur un point donné jusqu'à la rupture (Figure 4-20).

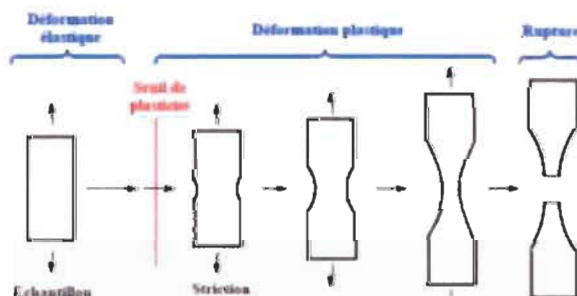


Figure 4-20 : Schéma de la déformation du matériau au cours du test mécanique

Le plus souvent, deux valeurs sont comparées afin d'observer les améliorations ou non : le module de Young (ou module d'élasticité) ainsi que des relevés de la déformation pour des contraintes appliquées. Le module de Young ou module d'élasticité qui est la constante qui relie la contrainte à la traction. De manière plus concrète, il représente la force qu'engendrerait un allongement de 100% de la longueur initiale si cela était possible. Ainsi, les matériaux avec un module de Young élevé sont dits rigides (ex : acier, le diamant, le tungstène etc.), une force très importante est nécessaire pour pouvoir les déformer. La force maximale ou limite d'élasticité représente la force à partir de laquelle le matériau arrête de se déformer de manière réversible. Au-delà de cette force le matériau ne retrouvera plus sa forme d'origine. Pour les matériaux fragiles, elle correspond à la force qu'il faut appliquer pour les casser.

Enfin, l'appareil réalise des relevés de la déformation pour des contraintes appliquées ainsi, il est possible de tracer une courbe « stress-strain » ou « contrainte-déformation ».

$$\text{Stress } (N \cdot m^{-2}) = \frac{\text{Force } (N)}{\text{Aire } (m^2)}$$

Éq. 4-1: Mesure de la contrainte ou stress

$$\text{Strain} = \frac{\text{Extension}}{\text{Longueur}}$$

Éq. 4-2 : Mesure de la déformation ou strain

Le stress ou la contrainte est la force par unité de surface appliquée au matériau. Le strain ou déformation est le rapport de l'extension à la longueur d'origine, il n'a pas d'unités puisqu'il s'agit d'un rapport de deux longueurs mesurées en mètres. Grâce à ses relevés, nous pouvons tracer une courbe représentant la déformation en fonction de la contrainte (Figure 4-21).

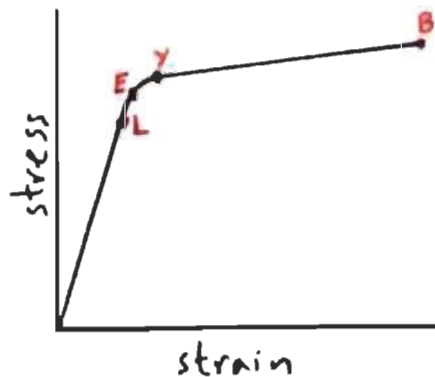


Figure 4-21 : Courbe de la déformation (strain) en fonction de la contrainte (stress)

L = limite de proportionnalité, la loi de Hooke s'applique à ce stade. C'est un point sur la courbe jusqu'auquel la valeur du stress et de la contrainte reste proportionnelle.

E = limite élastique, au-delà de ce point, le matériau est étiré en permanence et ne remonte pas à sa longueur d'origine. Le comportement élastique est lorsqu'un matériau revient à sa longueur d'origine, alors que le comportement plastique est lorsque le matériau étiré ne revient pas à sa longueur d'origine.

Y = point d'élasticité, au-delà de ce point, de petites augmentations de force donnent de grosses augmentations de longueur.

B = point de rupture / stress de rupture, le matériau se casse à ce point

Les résultats obtenus pour le composite APL/FC sont les suivants (Figure 4-22):

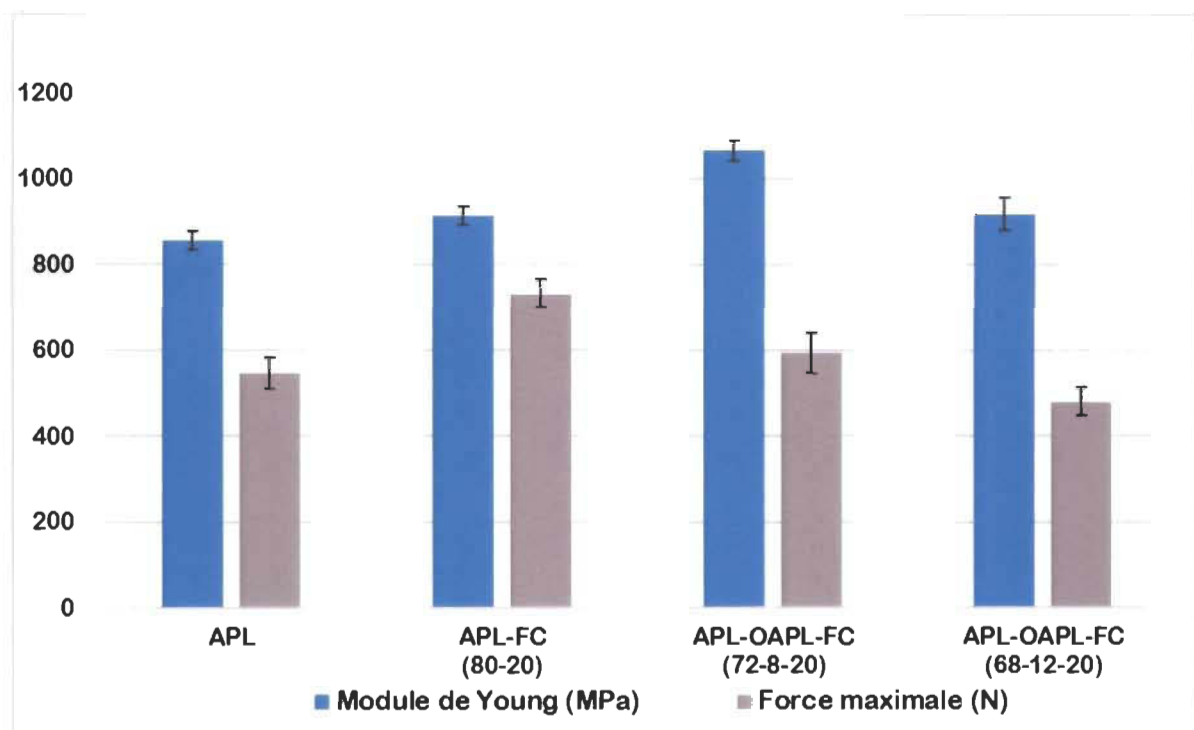


Figure 4-22 : Résultats des tests de traction des composites d'APL/FC

L'APL seul a des propriétés mécaniques très intéressantes, il présente un module de Young (MdY) de 850 MPa ainsi qu'une résistance maximale de 546 N. Suite à l'ajout de 20% de FC son MdY augmente légèrement à 912 MPa (+ 7%) et sa résistance à 731 N. Ainsi, les FC ont bien un rôle en tant qu'agent de renforcement.

Suite aux modifications des FC, une augmentation de 7% du MdY pour le composite avec 8% d'OAPL est observée puis une diminution de 5% est obtenue avec 12% d'OAPL par rapport à la référence contenant des FC non modifiés. L'amélioration des propriétés mécaniques est due à la meilleure dispersion des FC et à une augmentation de la compatibilité des FC avec la matrice d'APL. Les FC peuvent ainsi apporter leur plein pouvoir de renforcement. La diminution du MdY avec 12% d'OAPL peut quant à elle s'expliquer par la substitution de 12% d'APL de fort poids moléculaire par des OAPL. En effet, l'APL présente des propriétés mécaniques intrinsèques alors que les OAPL n'ont aucun apport mécanique, ils ne servent qu'à améliorer la compatibilité. Ainsi, lorsque la cellulose est trop imprégnée d'OAPL, cela devient néfaste pour le composite.

Il est difficile de comparer ces résultats avec ceux obtenus dans la littérature car ces derniers ont d'une part une matrice d'APL différente et d'autre part ils incorporent des quantités différentes de cellulose. De plus, ils réalisent des éprouvettes de plus grandes tailles ce qui engendre des valeurs nettement supérieures. De manière générale, les valeurs obtenus pour des petites éprouvettes sont 7 fois plus faibles. Par exemple, Fu et *coll.* ont obtenu une hausse de 97% en comparaison à l'APL seul en incorporant 40% de fibre de sisal modifiées par polymérisation *in situ* d'APL à partir de lactide. En sachant que l'incorporation de fibres de sisal non modifiés entraîne quant à elle une hausse de 23% [63] Jiang et *coll.* ont quant à eux eu une hausse de 111% suite à l'incorporation de 30% de fibre de sisal greffée par des OAPL [60]. Ces résultats semblent nettement supérieurs à ceux relevés mais ils n'utilisent pas le même renfort (fibre de sisal) et pas les mêmes quantités (30-40%). De plus, contrairement à nos modifications, des OAPL ont pu être directement greffés sur les fibres végétales. Malgré tout, un gain de 25% du MdY par rapport à l'APL est observé dans notre cas sans greffer les oligomères et en incorporant 20%, de FC ce qui est non négligeable et très encourageant pour de prochains travaux.



Les courbes de la déformation en fonction de la contrainte ont été tracé (Figure 4-23).

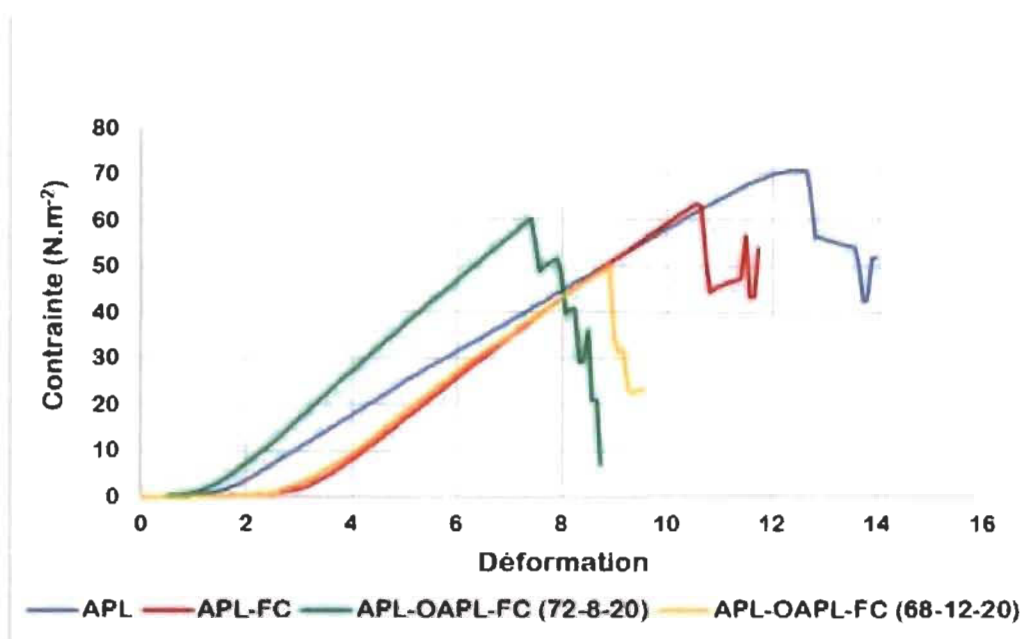


Figure 4-23 : Courbe déformation en fonction de la contrainte pour les composites d'APL

La première information démontrée par ces courbes est que l'ajout de la cellulose entraîne une diminution de la déformation. En effet, toutes les courbes de composites comportant des FC présentent des zones linéaires (déformation proportionnelle à la contrainte) plus petites. La cellulose apporte plus de force : augmentation du  $MdY$ , mais également de la rigidité. De plus, la courbe de l'APL seul présente une légère zone plastique c'est-à-dire avec une modification irréversible (point E et Y vu précédemment Figure 4-21), suite à l'ajout de FC cette zone diminue, voire disparaît. Cela veut donc dire que le matériau casse



sans subir de déformation irréversible au préalable. En ce qui concerne le rôle de l'imprégnation, ces courbes n'apportent pas de résultats complémentaires.

Par la suite, des tests d'absorption d'eau par les composites ont été effectués. Les résultats obtenus sont présentés à la Figure 4-24 :

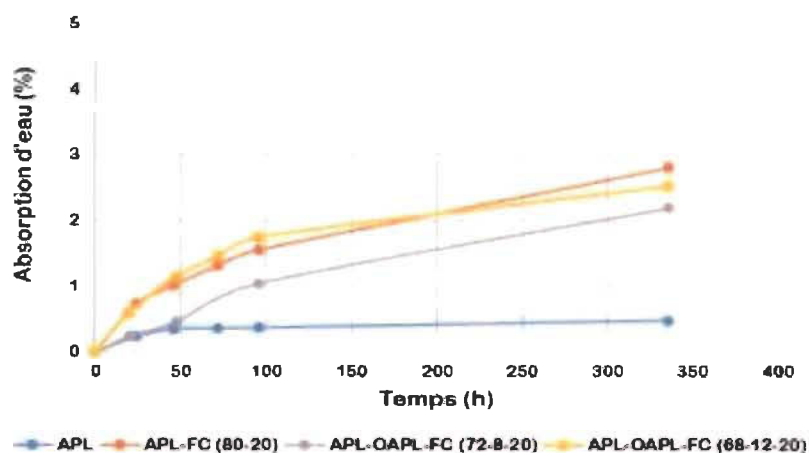


Figure 4-24 : Mesure de l'absorption d'eau des différents composites d'APL

L'APL seul (courbe bleue) absorbe légèrement l'eau mais sature assez rapidement. Lors de l'ajout de FC non modifiés (courbe orange) une augmentation de cette absorption est observée. En effet, comme évoqué plus tôt (1.2.3.3 : La cellulose), la cellulose est composée de nombreux groupements hydroxyles qui peuvent fixer et absorber des molécules d'eau sans pourtant y être soluble. Suite à l'incorporation des FC-OAPL, une diminution de l'absorption d'eau du composite est constatée (courbe grise). Ainsi, comme démontré lors des mesures de l'angle de contact, le traitement des FC entraîne un ralentissement de l'absorption d'eau. En effet, les OAPL enrobant les FC empêchent ces derniers de créer des liens avec des molécules d'eau. Cette diminution peut également être due au fait que les FC sont mieux dispersés dans la matrice d'APL et ne forment plus d'amas susceptibles de laisser l'eau s'imprégner dans le composite. Cependant, il semble y avoir une teneur seuil en OAPL à ne pas dépasser. En effet, le composite contenant 12% d'OAPL (courbe jaune) absorbe autant que celui contenant des FC non modifiés. S'il y a plus d'OAPL, il y a donc moins d'APL. Le problème est que l'APL qui absorbe assez peu l'eau et il est remplacé par un composé amorphe qui peut laisser entrer l'eau au sein du

composite. Ainsi, un remplacement d'une trop grande partie d'APL, devient nuisibles pour le composite.

Enfin une mesure de densité des différents composites ont été effectués (Figure 4-25) :

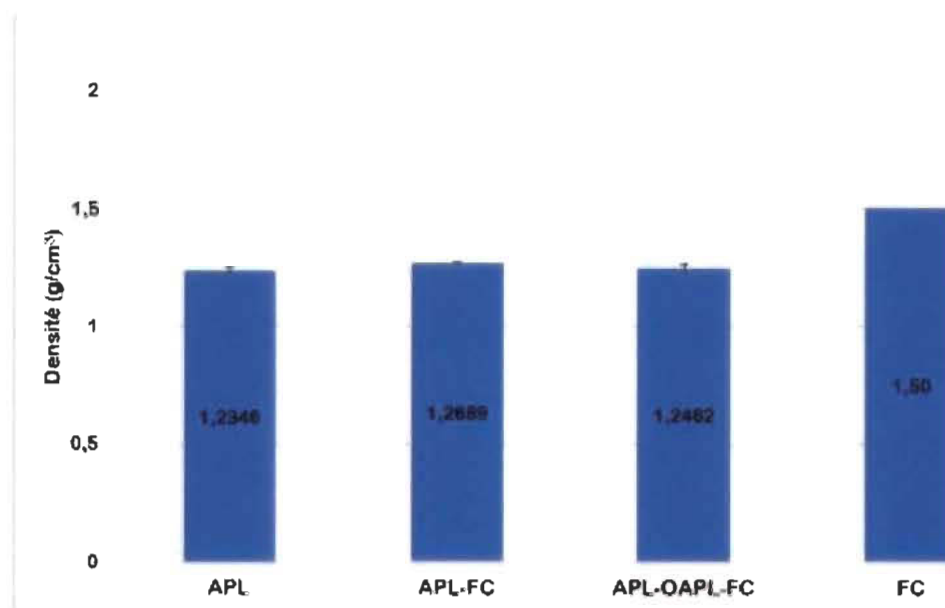


Figure 4-25 : Comparaison de densité des différents composites et fibres

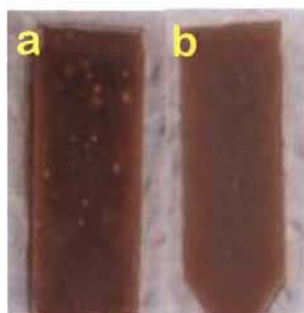
L'APL a une densité de 1.23 alors que les FC en ont une supérieure de l'ordre de 1.50. Ainsi, lorsque des FC sont incorporés dans l'APL, il est tout à fait cohérent que sa densité augmente. Les composites contenant des OAPL présentent quant à eux, une densité légèrement inférieure à celle des composites préparés avec des FC non modifiés. Cependant, en prenant en compte l'erreur de la balance et l'écart type, cette différence peut être négligée. Les composites ont donc des densités plus ou moins similaires.

Pour conclure sur l'étude du premier composite, l'incorporation de FC dans une matrice d'APL permet d'améliorer les propriétés mécaniques et amène à un composite moins élastique mais qui absorbe l'eau. La modification des FC mise en place entraîne une meilleure dispersion, une augmentation de l'adhésion des FC dans la matrice d'APL ce qui conduit à une amélioration des propriétés mécaniques et a une diminution (ralentissement) de l'absorption de l'eau pour 8% d'OAPL incorporé. Par la suite l'étude de cette modification a été effectuée pour une matrice de PE afin d'évaluer l'apport des FC-OAPL sur la dispersion de ces derniers dans la matrice ainsi que sur l'absorption d'eau.

### 4.3.2 Composites de PE renforcés par des FC

Au sein de l'équipe de recherche, de nombreux travaux sur les composites PE/FC ont été effectués. Ces derniers avaient pour but d'améliorer la dispersion des FC par greffage d'acides gras par exemple. Dans notre cas, différents mélanges de FC imprégnés d'OAPL ont donc été réalisés afin d'évaluer leur aspect dans la dispersion des FC. Les composites ont été préparés de la même manière que ceux d'APL c'est-à-dire en incorporant 20% de FC.

La Figure 4-26 montre la différence d'apparence macroscopique entre les composites PE-FC et ceux préparés à partir de cellulose imprégnée d'OAPL (PE/FC-OAPL).



**Figure 4-26 : Photographie des composites de PE contenant des FC non modifiés (a) et imprégnés (b)**

L'incorporation de FC non modifiés entraîne, comme dans le cas des composites d'APL la présence de grains/amas de cellulose, alors que le composite contenant des FC imprégnés d'OAPL n'en montre aucun. Il semble donc que le traitement des FC améliore la compatibilité et ainsi la dispersion des FC dans le PE.

Par la suite, les propriétés mécaniques ont été mesurées, Celle-ci sont présentées dans la Figure 4-27.

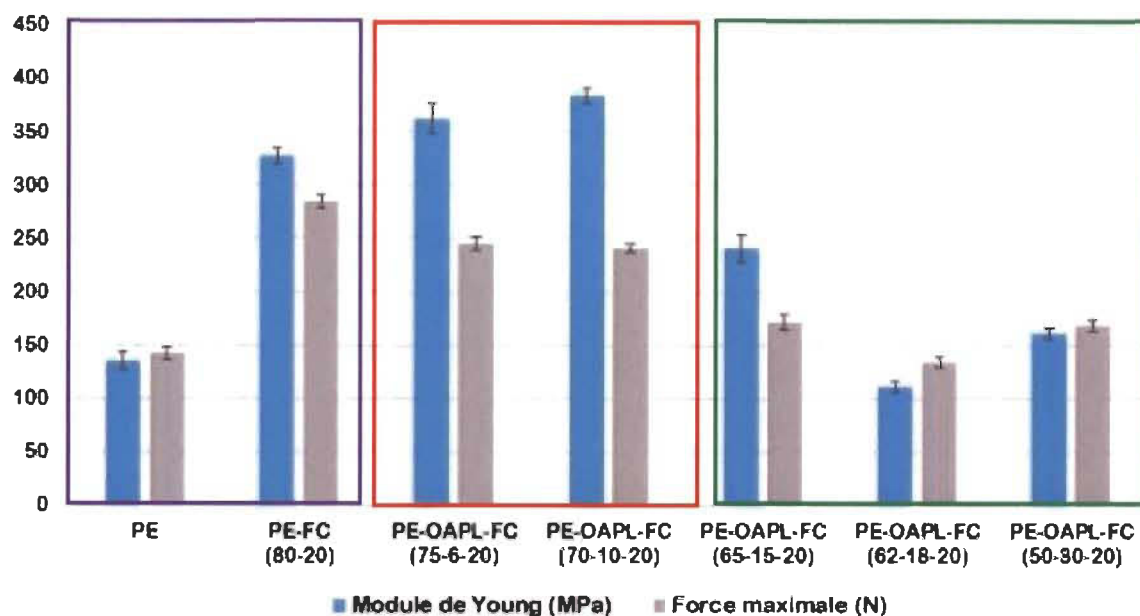


Figure 4-27 : Résultats des tests de traction des composites de PE/FC

Ce diagramme se décompose en 3 parties, La première zone (violette) représente l'apport des FC à la matrice de PE. Le PE seul est une matrice qui est élastique et peu rigide. Elle présente un MDY de l'ordre de 135 MPa. Suite à l'ajout de FC, le MdY passe de 135 MPa à 327.36 MPa soit + 142% pour les FC non modifiés. Une telle augmentation démontre le rôle de renforcement des FC. La deuxième zone (rouge) démontre l'intérêt de l'imprégnation des FC. Suite à la modification, le MDY passe de 327 à 383 MPa (+ 17%) pour les FC imprégnés avec 6 et 10% d'OAPL. Ainsi, la meilleure dispersion des FC entraîne une amélioration des propriétés mécaniques. Au-delà de 10% d'OAPL, pour la zone verte, une diminution du MdY est constatée. Ce résultat peut s'expliquer par le fait qu'une partie de la matrice de PE est remplacé par des OAPL qui n'ont aucune propriété mécanique. La deuxième explication qui peut être formulé, est la perte de FC lors de l'élaboration des composites. Les OAPL étant très visqueux et collant, ils forment des agrégats FC/OAPL qui sont plus ou moins gros avec une texture pâteuse. Lorsqu'ils ajoutés à la matrice sur le brabender ces derniers ne se collent pas à la matrice fondue et tombent. Il est donc difficile de savoir si les 20% de FC sont bien inclus au composite, ce

qui influe grandement sur le MdY. En ce qui concerne la force maximale, une légère diminution est observée entre le composite PE- FC et ceux préparés avec les FC imprégnés. Ceci peut également s'expliquer par le remplacement du PE par des OAPL. Le PE seul a un caractère plastique c'est-à-dire qu'il peut s'étirer à l'infini ou presque. En remplaçant une partie de ce polymère, la force à appliquer pour déformer de manière irréversible le composite s'en trouve diminuée.

Les courbes de la déformation en fonction de la contrainte apportent d'autres informations sur les caractères plastique du PE et rigide des FC (Figure 4-28).

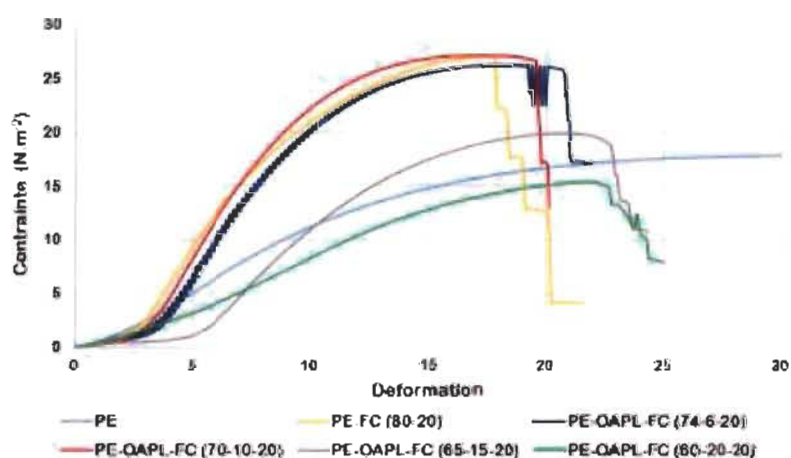


Figure 4-28 : Courbe déformation en fonction de la contrainte pour les composites de PE

Cette figure montre bien que le PE est élastique, il peut s'étirer sans rompre malgré l'augmentation de la contrainte. Suite à l'ajout de FC, la courbe monte beaucoup plus vite, cela veut dire que le composé doit subir une contrainte beaucoup plus forte pour avoir les mêmes déformations. Par exemple : pour obtenir un allongement de 10% de la longueur initiale, il faut appliquer environ 11.5 N/m<sup>2</sup> pour le PE alors que pour le composite contenant des FC, il faut appliquer une contrainte d'environ 22 N/m<sup>2</sup>. Il y a donc une amélioration de la rigidité et de la force du PE suite à l'ajout de FC. Lorsque les FC sont imprégnés, il y a tout d'abord un maintien des propriétés pour 6 et 10% d'OAPL puis une diminution de la rigidité pour 15 et 20% d'OAPL. L'explication est la même qu'évoquée pour le MdY à savoir la substitution du PE par des OAPL.

Par la suite l'analyse de l'absorption d'eau des composites a été effectuée (Figure 4-29).

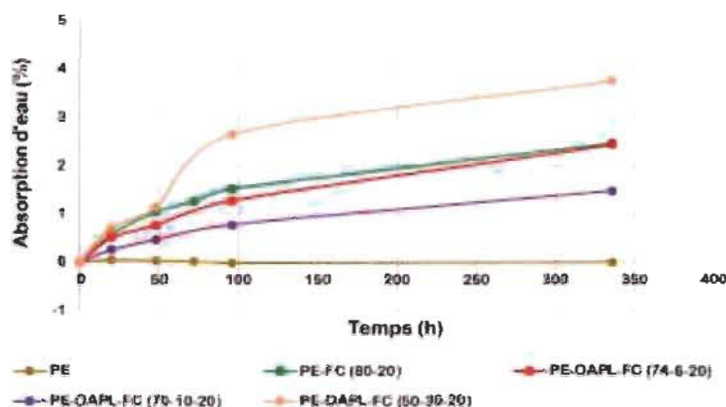


Figure 4-29 : Mesure de l'absorption d'eau des différents composites de PE

Le PE (courbe marron) est une matrice pétrochimique qui n'absorbe pas l'eau. C'est d'ailleurs pour ces caractéristiques d'imperméabilité aux gaz et à l'eau qu'elle est utilisée comme film alimentaire et autres. Lorsque les FC sont ajoutés (courbe verte), le composite absorbe l'eau au travers les amas de FC qui peuvent fixer des molécules d'eau. Les composites qui contiennent 6 et 10% d'OAPL (courbes violette et rouge), démontrent une diminution d'absorption par rapport à des FC non modifiés. L'hypothèse émise lors du test d'angle de contact est confirmée : les FC imprégnés ralentissent l'absorption d'eau. Le composite contenant 6% d'OAPL après deux semaines a absorbé autant d'eau que la référence mais plus lentement, quant à celui de 10%, il absorbe moins. Cependant comme dans le cas des composites APL/FC, au-delà de 10% (courbe orange), les composites absorbent plus d'eau que la référence. En remplaçant une grande partie de polymère imperméable à l'eau par des OAPL qui ne font que seulement ralentir/diminuer l'entrée de l'eau. Il est donc normal que le composite final absorbe plus. La valeur seuil est encore une fois aux alentours de 10% d'OAPL.

En ce qui concerne les densités, les résultats sont présentés Figure 4-30.

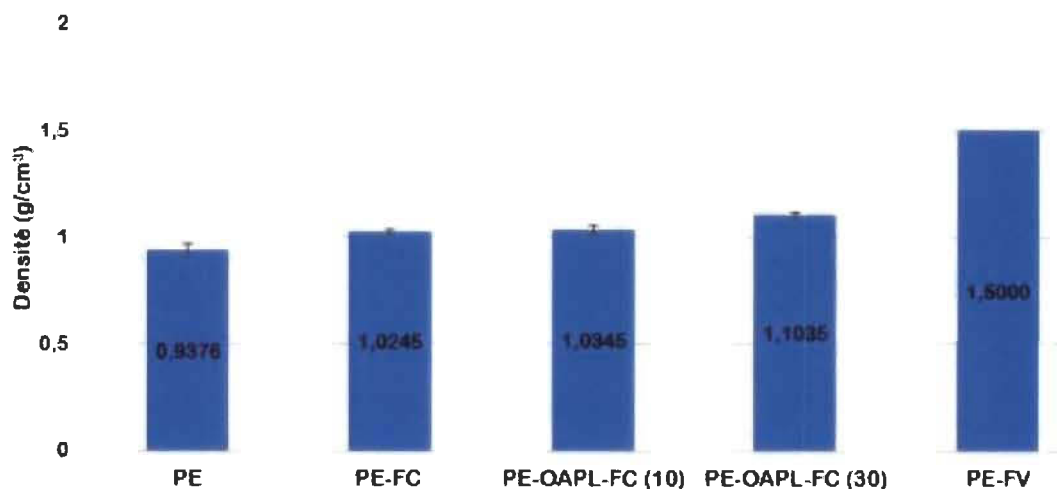


Figure 4-30 : Comparaison de densité des différents composites

Le PE a une densité assez faible. Lorsque des FC sont incorporés à cette matrice, la densité du composite qui en résulte est légèrement augmentée. En effet, nous substituons 20% de PE ( $d = 0.94$ ) par des FC ( $d = 1.5$ ), il est normal que la densité augmente. De la même manière quand le pourcentage d'OAPL ( $d_{\text{APL}} = 1.230$ ) augmente, il est logique que la densité s'en trouve également augmentée. Si nous comparons aux composites de PE renforcé par des FV qui ont été réalisés au sein de l'équipe de recherche, nous remarquons que les densités des composites PE/FC sont largement inférieures. Dans la lutte pour la diminution des coûts de transport de marchandises mais également dans la diminution de la demande énergétique des moyens de transport, la diminution de la densité des matériaux est une chose à prendre en compte. Dans ce contexte, les composites avec des FC ont leur rôle à jouer.

Au final, la modification des FC par les OAPL entraîne une meilleure dispersion des FC dans des matrices de PE, apporte une amélioration des propriétés mécaniques et une diminution/ralentissement de l'absorption d'eau. Cependant, il faut noter qu'au-delà de 10% d'OAPL, ces effets s'inversent.



### 4.3.3 Étude du rôle compatibilisant des FC dans un mélange APL/PE

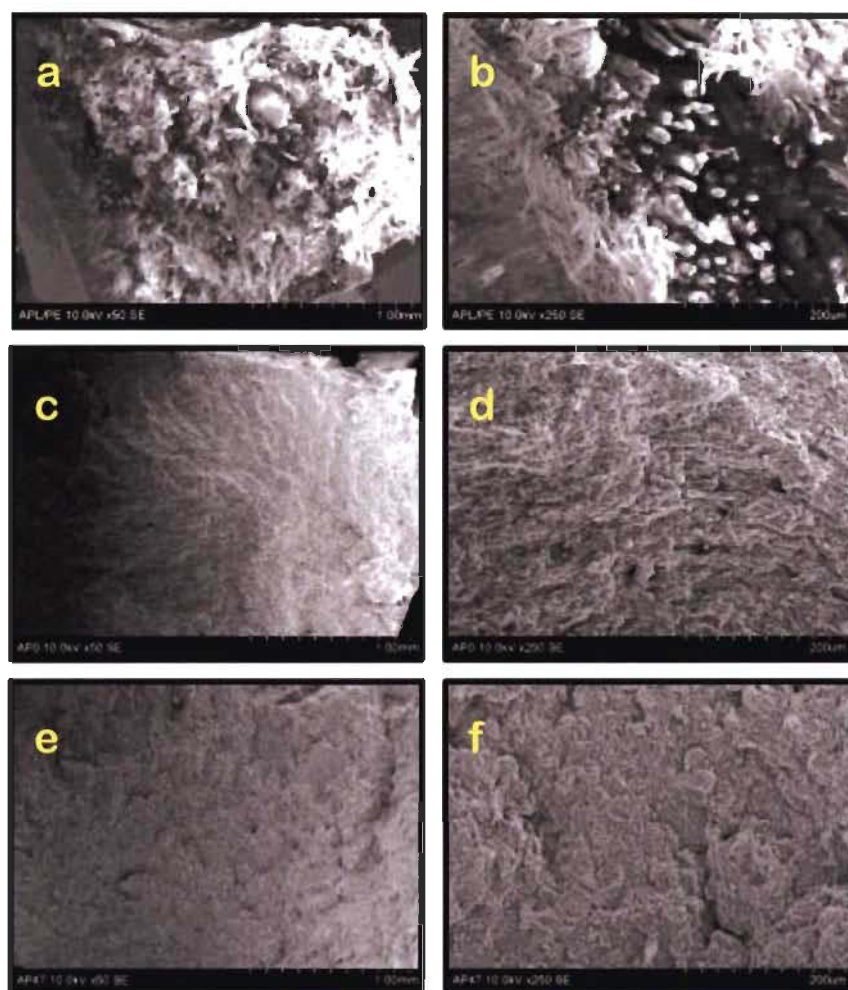
Dans un premier temps, nous avons étudié une matrice rigide et de l'autre une matrice plutôt élastique. Le dernier composite élaboré a ainsi été un mélange de ces deux matrices afin d'obtenir des matériaux avec des propriétés intermédiaires dans le but d'envisager différentes applications. Ces matrices n'étant pas compatibles et se mélangeant mal, l'ajout de FC comme agent compatibilisant et de renforcement a été examiné.

Il est encore difficile de substituer tous les produits pétroliers. D'une part parce que le prix du pétrole est encore très bas et donc plus faible que de nombreuses matrices naturelles et biodégradables, d'autre part les composés qui en découlent ont une large gamme de propriétés mécaniques et applications. C'est pour cela qu'il est également nécessaire de travailler à la substitution d'une partie de ces produits tout comme au mélange de différentes matrices afin d'obtenir une palette de différentes propriétés mécaniques / applications. Cependant les matrices naturelles comme l'APL et celles pétrolières tel que le PE ne sont pas compatibles et donc se mélangent très mal. Il est obligatoire d'ajouter un agent compatibilisant dans ces mélanges : dans notre cas les FC.

Les composites APL/PE puis APL/PE/FC ont été élaborés afin de voir l'apport des FC en tant qu'agent compatibilisant et ceux APL/PE/OAPL/FC afin de voir l'effet de la modification des FC dans la dispersion de ces derniers. Le taux de PE a été fixé à 40% (excepté pour celui d'APL/PE : 50%) et celui des FC à 20%, les 40% restant ont été partagés entre l'APL et l'OAPL.



La Figure 4-31 présente des images de MEB des différents composites réalisés.



**Figure 4-31 : Images de MEB de composite a et b : PE/APL;  
c et d : PE/APL/FC; e et f : PE/APL/OAPL/FC (grossissement  
x50 et x250)**

Ces images viennent confirmer le fait que les deux matrices ne se sont pas compatibles. En effet, les images a et b montrent des fibres individualisées entre lesquelles il y a beaucoup de vide. Suite à l'ajout des FC, le matériau est beaucoup plus homogène sans distinction entre les différentes composantes (images c et d). Il semble que les FC permettent un mélange beaucoup plus homogène entre les deux matrices. De plus, il ne semble y avoir d'aggrégation de FC comme relevé dans les cas précédents. Pour les composite e et f, ils présentent une surface plus lisse ce qui témoigne d'une meilleur adhésion des FC aux différentes matrices. Il y a donc un rôle bénéfique de l'imprégnation des FC.

Les FC permettant une meilleure compatibilité entre les différentes matrices, une meilleure homogénéité ainsi qu'une augmentation des propriétés mécaniques devraient être observées (Figure 4-32).

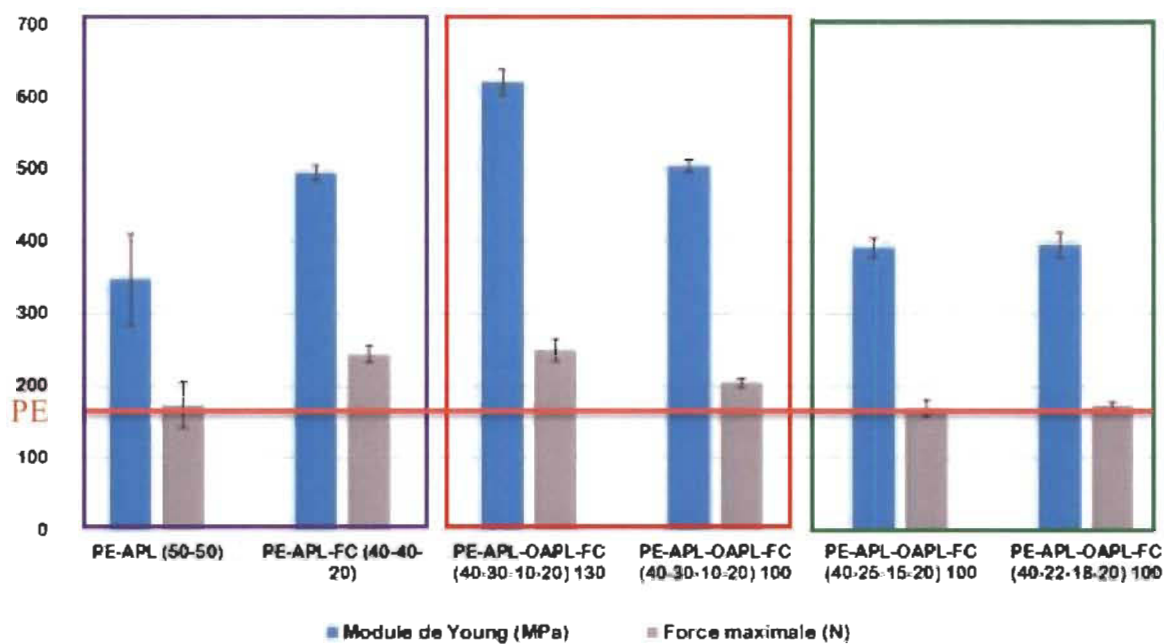


Figure 4-32 : Résultats des tests de traction des composites de APL/PE/FC

Tout d'abord, le mélange PE/APL présente des propriétés mécaniques à l'image du mélange des matrices, très hétérogènes (zone violette). En effet, plus il y a d'espace vide dans le mélange, plus les propriétés sont faibles. Cette quantité de vide variant grandement, ces propriétés mécaniques ne sont pas homogènes (voire l'écart type) tout en restant supérieure à celle du PE seul (ligne orange). Cependant, l'APL apporte plus de rigidité malgré un mauvais mélange. Suite à l'ajout des FC, le mélange et les propriétés mécaniques sont beaucoup plus homogènes avec une diminution de l'écart type. Le MdY augmente de l'ordre de 42% par rapport au mélange PE/APL et de presque 200% par rapport au PE seul. En effet, les matériaux étant beaucoup mieux répartis, ils peuvent chacun apporter leur rôle dans le composite. En ajoutant deux matériaux rigides, les propriétés du PE sont nettement améliorées (MdY= 494 MPa) tout en restant plus faible que celles de l'APL seul (MdY= 854 MPa). Pour la zone en rouge, deux modifications de cellulose ont été étudiées : à 130 °C 8 heures et à 100 °C 24 heures toujours dans le four à vide. En ce qui concerne les FC modifiés à 130 °C tel que réalisé pour les autres

composites, il y a une augmentation du MdY à 620 MPa soit 78% de plus que celui de PE/APL. Au contraire celui contenant des FC modifiés à 100 °C présente un MdY de 504 MPa soit 45% plus que celui de PE/APL mais seulement 2% par rapport à celui de PE/APL/FC. Au vue des résultats de FQA sur les FC modifiés, il y aurait pu avoir des résultats inversés. En effet, le traitement à 130 °C altère légèrement les fibres en diminuant leurs longueurs de 0.888 à 0.573 mm. Il semblerait donc que l'altération des FC n'affecte pas les propriétés mécaniques. Cependant, les composites contenant des FC modifiés à 100 °C avec une longueur de 0.937 mm devrait présenter des propriétés plus importantes. La raison de cette diminution peut être une moins bonne polymérisation et imprégnation. Les MdY dans tous les mélanges restent supérieurs à celui du PE seul et celui de PE/APL. La zone verte présentant des mélanges à plus de 10% en OAPL démontre comme précédemment une diminution des propriétés mécaniques. Ces résultats sont cohérents car une partie de l'APL cristalin et rigide est remplacé par des OAPL amorphes. L'ensemble de ces composites forment une gamme de MdY de caractère différents qui peuvent engendrer des matériaux avec des applications multiples.

Les courbes de la déformation en fonction de la contrainte présente d'une autre manière la gamme de différents caractères des composites (Figure 4-33).

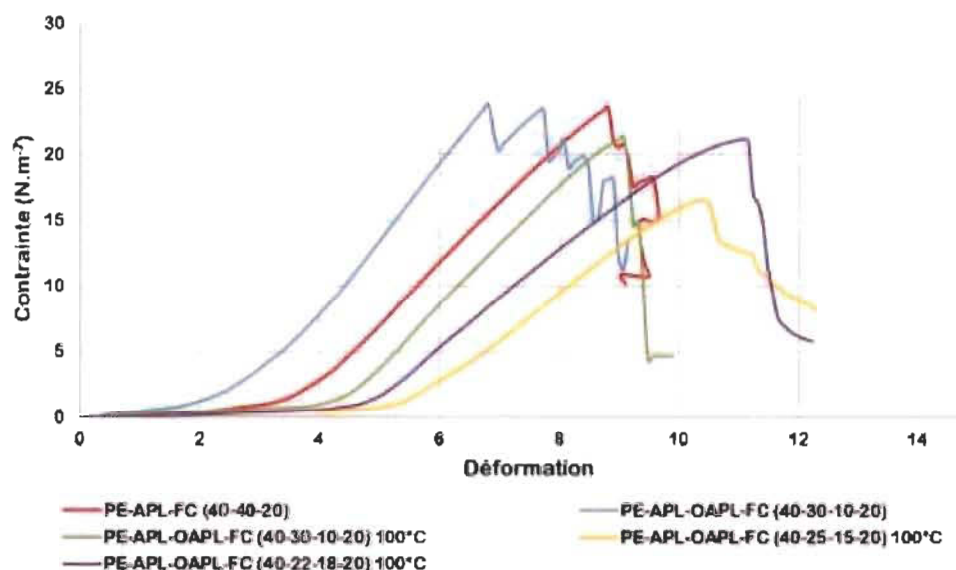


Figure 4-33 : Courbe déformation en fonction de la contrainte pour les composites de PE

Etant donné que les propriétés du composite PE/APL étaient trop hétérogènes, la courbe n'a pas pu être réalisées. De manière générale, les courbes donnent les mêmes résultats que les MdY à savoir qu'il y a un augmentation de la rigidité pour le composite avec 10% d'OAPL pour la modification à 130 °C et une diminution pour les autres. Pour les composites à 15 et 18% d'OAPL, il y a le retour d'une zone élastique. Le fait que le composite à 15% soit moins rigide que celui à 18% peut s'expliquer par la perte de plus de FC lors de l'élaboration du composite comme expliqué précédemment.

Au final, le cellulose joue bien le rôle d'agent compatibilisant et de renforcement au sein du mélange de matrice. De plus, il semblerait que les propriétés peuvent être améliorées suite à la modification des FC à 130 °C malgré une diminution de longueur des FC.

En ce qui concerne l'absorption d'eau par ces mêmes composites : Figure 4-34.

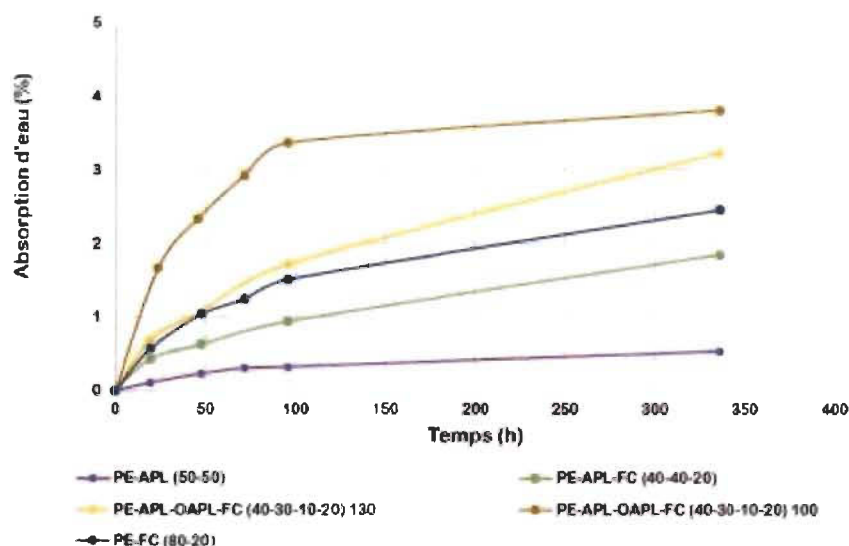


Figure 4-34 : Mesure de l'absorption d'eau des différents composites de PE/APL

Le composite PE/APL absorbe légèrement l'eau par la présence d'APL et probablement de trou dans le composite. Comme soulevé par les images MEB, le composite présente beaucoup d'espace vide qui peuvent donc laisser entrer l'eau et la garder. Comme nous l'avons vu précédemment, l'incorporation de FC dans les composites entraîne une augmentation de l'absorption d'eau (composite PE-FC courbe bleue). Cependant, l'ajout d'APL permet de la diminuer (composite PE-APL-FC, courbe verte). En sachant que l'APL absorbe légèrement l'eau et que la moitié du PE imperméable à l'eau est remplacé par de l'APL et des FC, les deux courbes auraient pu être inversées. Cette modification peut être due à une meilleure dispersion des FC dans la matrice. Par la suite, les résultats pour les composites préparés avec des FC-OAPL, ne montrent pas de ralentissement ou de diminution de l'absorption d'eau et même au contraire une légère augmentation de cette absorption. Ceci peut être expliqué par le fait que ces composites contiennent trois polymères qui absorbent de l'eau. Ainsi, il se peut que les OAPL dans certains mélanges comme dans ce cas aident à l'entrée de l'eau qui est par la suite absorbée par l'APL et les FC.

Enfin, les densités ont été mesurées, les résultats sont présentés à la Figure 4-35

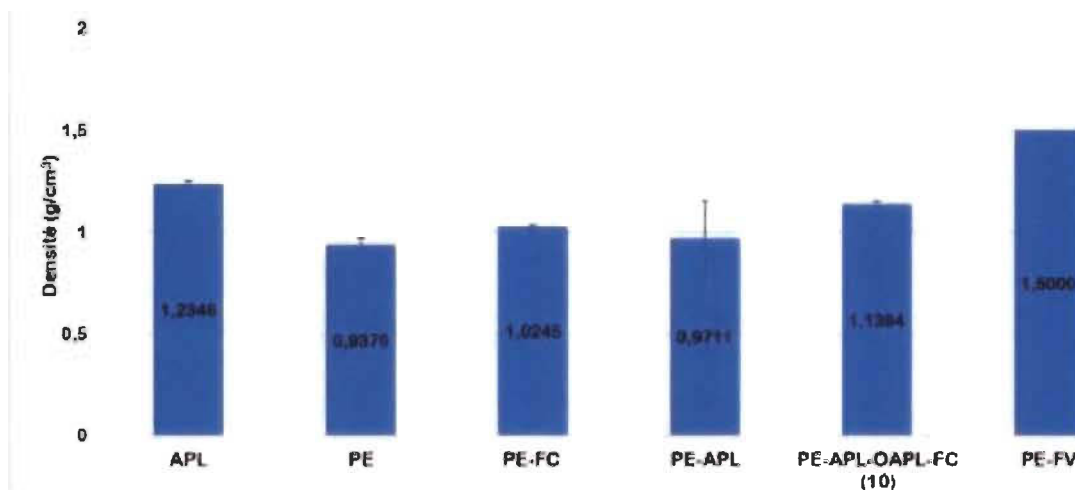


Figure 4-35 : Comparaison de densité des différents composites

Dans ces composites, 50% du PE de PE-FC a été substitué par de l'APL qui a une densité plus forte, il est donc normal que leurs densités augmentent. Le composite PE/APL présente quant à lui des densités très variables au vu de la barre d'erreur. Ceci s'explique par le mauvais mélange des matrices et la présence d'air au sein du composite. Lorsque les FC sont ajoutés, la barre d'erreur diminue considérablement, le composite est donc beaucoup plus homogène. Tous les composites présentent des densités inférieures à celle du composite PE-FV, ce qui est très intéressant pour l'application future des composites contenant des FC. Les FC peuvent jouer un rôle d'agent compatibilisant entre deux matrices pour afin d'améliorer et d'homogénéiser considérablement les propriétés mécaniques.

## Conclusions

Ce présent document traite de l'amélioration de la compatibilité entre un agent de renforcement hydrophile (les FC) et des matrices (APL, PE) hydrophobes dans des composites biodégradables. Le but est l'obtention de composites présentant différentes propriétés mécaniques et des densités faibles afin de pouvoir concurrencer les produits pétroliers ainsi que les produits renforcés par des composés non biodégradables telles que les fibres de verre. Afin d'augmenter l'hydrophobicité des FC pour les rendre plus compatibles avec les matrices utilisées, des oligomères d'APL lui ont été greffés.

Dans un premier temps, la polymérisation d'OAPL a été étudiée à partir de deux réactifs possibles : l'AL et le lactide. Toutes les méthodes mises en place ont mené à la polymérisation d'OAPL allant de 3 à 22 unités. Le lactide étant le plus réactif a mené à des DP plus élevés. Cependant, une nouvelle méthode utilisant un four à vide a amené à des DP comparables à partir de l'AL. La polymérisation à partir du lactide par ouverture de cycle étant complexe à mettre en place, la nouvelle méthode dans le four a été favorisée. Elle présente un très grand intérêt notamment dans le cas d'une chimie qui se veut soucieuse de l'environnement et durable.

Dans un second temps, la cellulose a été modifiée afin de lui greffer des OAPL. Pour cela deux approches sont possibles : la polymérisation puis le greffage d'OAPL ou bien la polymérisation concomitante au greffage. La première approche n'a pas abouti à des résultats très encourageants alors que la deuxième a montré un fort potentiel. La polymérisation *in situ* a été mise en place à partir des deux réactifs cités précédemment. Cependant, suite à des analyses plus approfondies, il a été démontré que les OAPL polymérisés ne se sont pas greffés aux FC mais seulement imprégnés à ces derniers. Les analyses ont tout de même été poursuivies afin de savoir si une imprégnation de la cellulose pouvait suffire à améliorer la compatibilité. Une méthode d'imprégnation a dû être choisie, la plus facile à mettre en place et la plus soucieuse de l'environnement a été choisie à savoir celle à partir d'AL dans un four à vide. Suite à des analyses par MEB et des mesures d'angles de contact. L'imprégnation et l'enrobage des FC par des OAPL ont été confirmés ainsi que l'augmentation de l'hydrophobicité de la cellulose. Il a été



démontré un ralentissement de l'absorption d'eau par les FC suite à l'imprégnation. Ces résultats étant encourageant, des composites ont été élaborés.

Dans un troisième temps, l'apport des FC comme agent de renforcement au sein de différentes matrices ainsi que l'effet de l'imprégnation des FC ont été étudiés. Pour les deux matrices, l'augmentation des propriétés mécaniques suite à l'ajout de cellulose et une amélioration de la dispersion des FC suite au traitement ont été constatés. De plus, il a été relevé un ralentissement de l'absorption d'eau par les composites. Cependant, au-delà d'une certaine quantité d'OAPL, ces derniers deviennent néfastes pour les propriétés mécaniques ainsi que pour l'absorption d'eau. Il semblerait qu'il ne faille pas dépasser un pourcentage de 10% d'OAPL dans les composites. Ainsi, l'imprégnation des FC a permis d'améliorer jusqu'à 25% les propriétés mécaniques ce qui est très prometteur pour de futurs travaux.

Enfin, nous avons également étudié le rôle compatibilisant de la cellulose entre deux matrices (APL et PE). Ces deux matrices seules, se mélangent très mal et donnent des composites avec des propriétés mécaniques très hétérogènes. Suite à l'ajout de 20% de FC, les matrices se mélangent de façon homogène ce qui se répercute sur les propriétés mécaniques. En effet, celles-ci sont plus homogènes et augmentent.

Au final, les FC possèdent un réel pouvoir de renforcement mais il est cependant nécessaire de les modifier ou de les enrober afin d'améliorer leur compatibilité avec des matrices hydrophobes. Ce qui est également intéressant c'est qu'en plus d'être un agent de renforcement, les FC peuvent également être des agents compatibilisants. La suite de ces travaux consisterait à essayer de greffer les OAPL sur les FC afin de pouvoir comparer les deux méthodes. Il serait également intéressant de cibler plus précisément des applications pour ainsi cibler les mélanges à mettre en place ainsi que les proportions à avoir afin d'obtenir le plein potentiel de chaque composé.



## Bibliographie

- 1 « Le coût élevé de la fibre de bois a des impacts en Abitibi-Témiscamingue ICI.Radio-Canada.ca ». 2017. Consulté le mars 6. <http://ici.radio-canada.ca/nouvelle/758291/fibre-de-bois-cout-abitibi-temiscamingue>.
- 2 Brouillette François. *Propriétés spéciales des papiers et des fibres lignocellulosiques et techniques de mesure*. Trois rivières : Université du Québec à Trois Rivières, 2016, 61 p.
- 3 ISSN, Fiat Panis. 2014. « *pulp and paper capacities capacités de la pâte et du papier capacidades de pasta y papel* ». Enquête.
- 4 François Marc. « *Module M227 Matériaux non métalliques* ». Paris-Sud, s. d. Consulté le 6 mars 2017.
- 6 Gornet Laurent. *Généralités sur les matériaux composites*. Nantes : Central Nantes, 2010. 48p.
- 7 Centre d'animation régional en matériaux avancés. *Glossaire des matériaux composites*, [en ligne]. Actualisation Octobre 2006. 34 p. Disponible sur <[http://www.materiatechcarma.net/html/pdf/GlossaireMateriauxComposites\\_CARMA.pdf](http://www.materiatechcarma.net/html/pdf/GlossaireMateriauxComposites_CARMA.pdf)> (consulté le 17/03/2017).
- 8 El Haji Babacar Ly. *Nouveaux matériaux composites thermoformables à base de fibres de cellulose*. Science et génie des matériaux. Grenoble : Institut national polytechnique de Grenoble, 2008. 219 p.
- 9 Vannucci Paolo. *Introduction aux Cours Matériaux Composites Partie : Anisotropie et mécanique des stratifiés*. [En ligne]. Saint-Quentin en Yvelines : Université de Versailles. Disponible sur <[http://paolo.vannucci.free.fr/introd\\_composites.pdf](http://paolo.vannucci.free.fr/introd_composites.pdf)> (consulté le 17/03/2017).
- 10 Auras R, Harte B. 2004. An overview of polylactides as packaging materials. *Macromol. Biosc.* Vol. 4, p.835-864.
- 11 Lima L.T, Auras B.R, Rubinob M, 2008. Processing technologies for poly (lactic acid), *Progress in Polymer Science*, vol.33, p.820–852.
- 12 Narayanan N, Roychoudhury P.K, Srivastava A. 2004. L (+) lactic acid fermentation and its product polymerization. *Electronic Journal of Biotechnology*, vol. 7, num. 2, agosto, p.167-179.
- 13 WeiDan Ding, Davoud Jahani, Eunse Chang, 2016. Development of PLA/cellulosic fiber composite foams using injection molding : Crystallization and foaming behaviors, *Composites : Part A*, vol.83, p.130–139.
- 14 Seok Ju Kim, Yong Sik Kim, Oh-Kyu Lee, Byoung-Jun Ahn. 2016. Synthesis and characterization of kraft lignin-graft-poly lactide copolymers. *Wood Sci Technol*, vol. 50, p.1293–1304.
- 15 Schwach E, Six J.L, Avérous L. 2008. Biodegradable blends based on starch and poly(lactic acid): comparison of different strategies and estimate of compatibilization. *J Polym Environ*, vol. 16, p.286–297.
- 16 Raj G, Balnois E, Helias M.A, Baley C, Grohens Y. 2012. Measuring adhesion forces between model polysaccharide films and PLA bead to mimic molecular interactions in flax/PLA biocomposite. *J Mater Sci*, vol. 47, p.2175–2181.
- 17 Bondeson D, Oksman K, 2007. Dispersion and characteristics of surfactant modified cellulose wiskers nanocomposites, *Composites Interfaces*, vol. 14, p.617-630.
- 18 Elouaer Abdelmonem. *Contribution à la compréhension et à la modélisation du comportement mécanique de matériaux composites à renfort en fibres végétales*. Mécanique. Reims : Université de Reims Champagne-Ardenne, 2011, 227 p.
- 19 Bouzouita Sofien. *Optimisation des interfaces fibre-matrice de composites à renfort naturel*. Génie des matériaux. Lyon : Ecole centrale de Lyon, 2011, 193 p.
- 20 Disponible sur <<https://www.slideshare.net/raiuniversity/btech-biotech-i-bls-u-3-building-blocks-of-life>> (consulté le 13/06/2017)
- 21 Sahri, Safia, 2012. Etude du comportement mécanique d'un matériau composite thermoplastique (PP)/verre : effet de différents milieux (thèse). Génie mécanique. Tizi-Ouzou : Université Mouloud Mammeri, faculté du génie de la construction département de génie mécanique. p.4-10.
- 22 Mazza, Mathieu, 2009. Modification chimique de la cellulose en milieu liquide ionique et CO2 supercritique (thèse). Sciences des agroressources. Toulouse : Institut Nationale Polytechnique de Toulouse. p.13-20.

- 23 Iwatake A, Nogi M, Yano H, 2008. Cellulose nanofiber-reinforced polylactic acid. *Composites Science and Technology*, vol. 68, p.2103–2106.
- 24 Berlioz, Sophie, 2007. Etude de l'estercation de la cellulose par une synthèse sans solvant. Application aux matériaux nanocomposites (thèse). Sciences des Polymères. Grenoble : Université Joseph-Fourier Grenoble – I, p.49-76.
- 25 HOCINE, Tayeb, 2013. Acétate de cellulose, synthèse, propriétés et applications (thèse). Application des électrolytes et des polyélectrolytes organiques. Université Abou-Bakr-Tlemcen. p.7-20.
- 26 Privas Edwige, 2013. Matériaux ligno-cellulosiques « élaboration et caractérisation » (thèse). Science et génie des matériaux. Paris : institut des sciences et technologies. p.28.
- 27 Disponible sur <<http://cerig.pagora.grenoblenp.fr/Note/2014/bioraffinerie-lignocellulosique-chimie.htm>> (consulté le 08/11/2016).
- 28 Svenska Cellulosa Aktiebolaget (SCA Corporate), 2010. Fabrication du papier. [en ligne]. Disponible sur : <[http://www.sca.com/Global/Publicationpapers/pdf/Brochures/Papermaking\\_FR.pdf](http://www.sca.com/Global/Publicationpapers/pdf/Brochures/Papermaking_FR.pdf)> (consulté le 01/04/2017).
- 29 Lee Tin Sin, Abdul Razak Rahmat, Wan Aizan Wan Abdul Rahman. *PLA Biopolymer Technology and Applications*, Polylactic Acid. USA : Plastics Design Library. 2013, p.107.
- 30 Reddy G, Altaf M, Naveena B.J, Venkateshwar M, Kumar E.V. 2008. Amylolytic bacterial lactic acid fermentation - A Review. *Biotechnol. Adv.* vol. 26, p.22-34.
- 31 Nampoothiri K.M., Nair, N.R., John, R.P. 2010. An overview of the, recent developments in polylactide (PLA) research. *Bioresour. Technol*, vol. 101, p.8493-8501.
- 32 John, R.P, Nampoothiri, K.M, Pandey, A. 2007. Fermentative production of lactic acid from biomass : an overview on process developments and future perspectives. *Appl. Microbiol. Biotechnol*, vol. 74, p.524-534.
- 33 Gupta A.P, Kumar V., 2007. New emerging trends in synthetic biodegradable polymers – polylactide : a critique. *Eur. Polym. J.* vol. 43(10), p.4053–4074.
- 34 Hiltunen K, Seppala J.V, Harkonen M. 1997. Effect of Catalyst and Polymerization Conditions on the Preparation of Low Molecular Weight Lactic Acid Polymers, *Macromolécules*, vol. 30, p.373-379.
- 35 Harshe Y.M, Storti G, Morbidelli M, Gelosa S, Moscatelli D. 2007. Polycondensation Kinetics of Lactic Acid, *Macromolecular journals*, vol. 1, p.611-621.
- 36 Chen, G.-X, Kim, H.-S, Kim, E.-S, Yoon, J.-S. 2006, *Eur. Polym. J.*, vol. 42, p.468.
- 37 Madhavan K. Nampoothiri, Nimisha Rajendran Nair, Rojan Pappy John, 2010. An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research, *Bioresource technology* ; vol. 101, p.8493-8501.
- 38 Xiao L, Wang B, Yang G, Gauthier M. (2012). Poly(Lactic acid)-based biomaterials: synthesis, modification and applications, *Biomedical Science, Engineering and Technology*, Prof. Dhanjoo N. Ghista (Ed.), InTech, Disponible: <<https://www.intechopen.com/books/biomedical-science-engineering-and-technology/poly-lactic-acid-based-biomaterials-synthesis-modification-and-applications>>
- 39 Carothers W.H, Dorough G.L, VanNatta F.J, 1932.J. Studies of polymerization and ring formation. X. the reversible polymerization of six-membered cyclic esters, *Am.Chem. Soc.* vol. 54, p.761-772.
- 40 Garlotta D, 2001. A literature review of poly (lactic acid). *J.Polym.Environ.* vol. 9, p.63-84.
- 41 Henton D.E, Gruber P, Lunt J and Randall J, 2005. Polylactic acid technology. *Natural fibers, biopolymers and biocomposites*. p.527–77.
- 42 Pankil Singla, Rajeev Mehta et al. 2012. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, vol. 49, p.963–970.
- 43 Pankil Singla, Rajeev Mehta, et al. 2014. Ring opening polymerization of lactide in a monomode microwave using stannous octoate and dibutyltin dimethoxide catalysts. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, vol. 51, p.350–361.
- 44 Södergard A, Stolt M, 2002. Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition. *Prog. Polym. Sci.* vol. 27, p.1123-1163.

- 
- 45 Gupta B, Revagade N, Hilborn J, 2007. Poly(lactic acid) fiber : An overview. *Prog. Polym. Sci.* vol. 32, p.455-482.
  - 46 Steuer H, Fadale R, Müller E, Müller H.W, Planck H, Schlosshauer B. 1999. Biohybride nerve guide regeneration : degradable polylactide fibers coated with rat schwann cells. *Neurosci Lett*, vol. 277, p.165–8.
  - 49 Kellomäki M, Niiranen H, Puumanen K, Ashammakhi N, Waris T, Törmälä P. 2000. Bioabsorbable scaffolds for guided bone regeneration and generation. *Biomaterials*, vol. 21, p.2405–95.
  - 48 Sanders JE, Bale SD, Neumann T. 2002. Tissue response to microfibers of different polymers: Polyester, polyethylene, polylactic acid and polyurethane. *J Biomed Mater Res.* vol. 62, p.222–7.
  - 49 Zong XH, Wang ZH, Hsiao BS, Chu B, Zlou JJ, Jamiolkowski DD, 1999. Structure and morphology changes in absorbable poly(glycolide) and poly(glycolide-co-lactide) during in vitro degradation. *Macromolecules*, vol. 32, p.8107–14.
  - 50 King MW. 2001. Overview of opportunities within medical textiles. *Can Text J*, vol. 118, p.34–6.
  - 51 Gupta B, Revagade N, Hilborn J, 2007. Poly(lactic acid) fiber : An overview. *Prog. Polym. Sci.* vol. 32, p.455-482.
  - 52 ALAPETITE M. 2015. PLA caractérisiques, utilisations, voies de synthèse et traitement. RCP design global, funlab Tours. 50p.
  - 53 Bondeson D, Oksman K, 2012. Dispersion and characteristics of surfactant modified cellulose whiskers nanocomposites, *Composite Interfaces*, vol.14, 617-630. DOI : 10.1163/156855407782106519.
  - 54 Isik M, Sardon H, Mecerreyes D, 2014. Ionic liquids and cellulose : dissolution, chemical modification and preparation of new cellulosic materials, *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 15, p.11922-11942.
  - 55 Gericke M, Trygg J, Fardim P, 2013. Functional cellulose beads : preparation, characterization, and applications, *Chemical reviews*, vol. 113(7), p.4812-4836.
  - 56 Wuchang Fu, Xiaoqiang Xu, Hongwu Wu, 2014. Mechanical and biodegradable properties of L-lactide-grafted sisal fiber reinforced polylactide composites. *Journal of reinforced plastics and composites*, vol. 33, p.2034-2045.
  - 57 Goffin A-L, Raquez J-M, Duquesne E, Siqueira G, Habibi Y, Dufresne A, Dubois P, 2011. From interfacial ring-opening polymerisation to melt processing of cellulose nanowisker-filled polylactide-based nanocomposites. *Biomacromol.* vol. 12, p.2456-2465
  - 58 Peltzer M, Pei A, Zhou Q, Berglund L, Jiménez A, 2014. Surface modification of cellulose nanocrystals by grafting with poly(lactic acid), *Polym int.*, vol. 63, p.1056-1062.
  - 59 Miao C, Hamad W.Y, 2016. *In-situ* polymerized cellulose nanocrystals (CNC)-poly(L-lactide) (PLLA) nanomaterials and applications in nanocomposite processing, *Carbohydrate Polymers*, vol. 153, p.549-558.
  - 60 Jiang A, Xu X, Wu H, 2014. Preparation and properties of L-lactide grafted sisal fiber reinforced poly(lactic acid) composites, *Polymer composites*, vol. 37(3), p.802-809.
  - 61 Zhang Y, Li X, Yang Y, Lan A, He X, Yu M, 2014. In situ graft copolymerization of L-lactide onto cellulose and the direct melt spinning, *RSC Adv.* vol. 4, p.34584-34590.
  - 62 Jiufang Duan, Chunrui Han, et al. 2012. Preparation of cellulose copolymer grafted polylactide(PLA) by the microwave method. International conference on biobase material science and engineering (BMSE)
  - 63 Fu W, Xu X, Wu H, 2014. Mechanical and biodegradable properties of L-lactide-grafted sisal fiber reinforced polylactide composites, *Journal of reinforced plastics & composites*, vol. 33(22), p.2034-2045.
  - 64 De Paula E-L, Roig F, Mas A, Habas J-P, Mano V, Vargas Pereira F, Robin J-J, 2016. Effect of surface-grafted cellulose nanocrystals on the thermal and mechanical properties of PLLA based nanocomposites. *European Polymer Journal*, vol. 84, p173-187.
  - 65 Sung Jun Lee, Hae Sung Lee, Sang Won Jeong, Hyun-Chul Kim, Se Geun Lee, Tae Hwan Oh, 2014. Effect of dimethyl sulfoxide on synthesis of thermoplastic cellulose-graft-poly(L-lactide) copolymer using ionic liquid as reaction media. *J. appl. Polym. Sci.* vol. 10, p.41331-41238.

- 
- 66 Hao Wu, Nagarajan S, Lijuan Zhou, Yongxin Duan, Jianming Zhang, 2016. Synthesis and characterization of cellulose nanocrystal-graft-poly(D-lactide) and its nanocomposite with poly(L-lactide). *Polymer*, vol. 9, p.365-375.
  - 67 Hua S, Chen F, Liu Z.Y, Yang W, Yang M.B, 2016. Preparation of cellulose-graft-poly(lactic acid) via melt copolycondensation for use in poly(lactic acid) based composites : synthesis, characterization and properties. *The Royal Society of Chemistry*, vol. 6, p.1973-1983.
  - 68 Yoo Y, Youngblood J.P, 2016. Green one pot synthesis of surface hydrophobized cellulose nanocrystals in aqueous medium. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 4, p.3927-3938.
  - 69 Xiao L, Mai Y, He F, Yu L, Limin Z, Tang H, Yang G, 2012. Bio-based green composites with high performance from poly(lactic acid) and surface-modified microcrystalline cellulose. *Journal of Materials Chemistry*, vol. 22, p.15732-15739.
  - 70 Demitri C, Del Sol R, Scalera F, 2008. Novel Superabsorbent Cellulose-Based Hydrogels Crosslinked with Citric Acid, *Appl Polym Sci*, vol. 110, p.2453-2460.
  - 71 Awada H, Montplaisir D, Daneault C, 2014 Cross-Linking of Papers Based on Thermomechanical Pulp Fibers by Polycarboxylic Acids : Influence on the Wet Breaking Length, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, p.4312-4317.
  - 72 Wang C.C, Chen C.C, 2005. Physical Properties of Crosslinked Cellulose Catalyzed with Nano Titanium Dioxide, *Appl Polym Sci*, vol. 97, p.2450-2456.
  - 73 Xia X, Liu W, Zhou L, Hua Z, Liu H, He S, 2016. Modification of flax fiber surface and its compatibilization in poly(lactic acid)/flax composites. *Iranian Polymere journal*, vol. 25 (1), p.25-35.
  - 74 Xia X, Liu W, Zhou L, Hua Z, Liu H, He S, 2016. Modification of flax fiber surface and its compatibilization in poly(lactic acid)/flax composites. *Iranian Polymere journal*, vol. 25 (1), p.25-35.
  - 75 Way C, Dean K, Yang Wu D, Palombo Enzo.A, 2011. Poly(lactic acid) composites utilising sequential surface treatments of lignocellulose : chemistry, morphology and properties. *J Polym Environ*, vol. 19, p.849-862.
  - 76 Marais A, Kochumalayil J.J, Nilsson C, Fogelström L, Gamstedt E.K, 2012. Toward and alternative compatibilizer for PLA/cellulose composites : grafting of xyloglucan with PLA, *Carbohydrate Polymers*, vol. 89, p.1038-1043.
  - 77 Zhang C, Salick M.R, Cordie T.M, Ellingham T, Dan Y, Turng L.S, 2015. Incorporation of poly(ethylene glycol) grafted cellulose nanocrystals in poly(lactic acid) electrospun nanocomposite fibers as potential scaffolds for bone tissue engineering, *Materials Science and Engineering*, vol. 49, p.463-471.
  - 78 Kellersztein I, Amir E, Dotan A, 2016. Grafting of wheat straw fibers with poly( $\epsilon$ -caprolactone) via ring opening polymerization for poly(lactic acid) reinforcement, *Poly. Adv. Technol.* vol. 27, p.657-664.
  - 79 Chandra R, Rustgi R, 1998. Biodegradable polymers, *Prog. Polym. Sci.* vol. 23, p.1273-1335.
  - 80 Djellali S, Haddaoui N, Sadoun T, Bergeret A, Grohens Y, 2013. Structural, morphological and mechanical characteristics of poly(ethylene), poly(lactic acid) and poly(ethylene-co-glycidyl methacrylate) blends, *Iran. Polym. J.* vol. 22, p.245-257.
  - 81 Wang J, Sun K, Wang J, Guo Y, 2013. Preparation of PLA-Coated Energy Storage Microcapsules and its application in poly(ethylene) composites. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, vol. 52, p.1235-1241.
  - 82 Kim Y.L, Choi C.N, Kim Y.D, Lee K.Y, Lee M.S, 2004. Compatibilization of immiscible poly(L-lactide) and low density poly(ethylene) blends, *Fibers and Polymers*, vol. 5, p.270-274.
  - 83 Graupner N, Fischer H, Ziegmann G, Müssig J, 2014. Improvement and analysis of fibre/matrix adhesion of regenerated cellulose fiber reinforced PP-,MAP- and PLA-composites by the use of *Eukalytus globulus* lignin, *Composites Part B : Engineering*, vol. 66, p.117-125.
  - 84 Boubekeur B, Belhaneche-Bensemra N, Massardier V, 2015. Valorization of waste jute fibers in developing low density poly(ethylene)/poly(lactic acid) bio-based composites, *Journal of Reinforced plastics & composites*, vol. 34(8), p.649-661.
  - 85 Hiltunen K, Seppälä J.V, Härkönen M. 1997. Effect of catalyst and polymerization conditions on the preparation of low molecular weight lactic acid polymers. *Macromolecules*, vol. 30, p.373-379.

- 
- 86 Awada H, Montplaisir D, Daneault C, 2014. Cross-linking of paper on thermomechanical pulp fibers by polycarboxylic acids : influence on the wet breaking length, *Industrial & engineering chemistry research*, vol. 53, p.4312-4317.
- 87 Ye C, Ma G, Zhu Z, Fu W, Duan J, Hongwu W, 2017. Effect of process parameters on grafting Ratio and thermal stability of lactide-grafted sisal fiber, *Journal of natural fibers*, vol. 14(1), p.86-96.
- 88 Benjamin, Octave, Gaetan. *Les ponts suspendus*. Mathématiques/Physique-Chimie. TPE. 2013. Avancées scientifiques et réalisations techniques. [en ligne] Disponible sur <<https://suspensionbridgeslaf.wordpress.com/>> (consulté le 23/03/2017).